JUSTUS LIEBIG'S
ANNALEN
DER
CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

A. v. BAEYER, O. WALLACH, E. FISCHER,
C. GRAEBE, TH. ZINCKE UND J. THIELE.

BAND **412.**

LEIPZIG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG
1917.

Digitized by Google

Digitized by Google

Inhaltsanzeige des 412. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Straßburg i. E:

Ruggli, Paul, Über Ringe mit dreifacher Bindung. (Dritte Abhandlung.) Zur Konstitution des Cyclosuccinyldiamidotolans 1

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der technischen Hochschule in Karlsruhe:

Franzen, Hartwig, und Berthold v. Fürst, Über Aminohydrazine.

Dritte Mitteilung: Über das o-Amino-β-benzylphenylhydrazin 14

Vierte Mitteilung: Über das p-Acetylaminophenylhydrazin und das Benzyliden-m-aminophenylhydrazin 35

Mitteilung aus dem organisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Hannover; von Robert Behrend:

Nottbohm, Otto, Über die Darstellung von Carbondisulfonsäuren aus den Bisulfitverbindungen ungesättigter Aldehyde und Malonsäure 49

Aus dem chemischen Institut zu Marburg:

Zincke, Th., Untersuchungen über Naphthsultam.

Zweite Mitteilung: Zincke, Th., und G. Schürmann, Über Naphthsultamchinon und Derivate und über Ketochloride des Tetrahydronaphthsultams 78

Zweites Heft.

Mitteilungen aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie in Berlin-Dahlem:

Richard Willstätter, Untersuchungen über die Anthocyane.

XI. Willstätter, R, und E. K. Bolton, Über das Anthocyan der rotblühenden Salviaarten . . . 113

Digitized by Google

Seite

XII. Willstätter, R., und E. K. Bolton, Über ein Anthocyan der Winteraster (Chrysanthemum) . 136
XIII. Willstätter, R., und Ch. L. Burdick, Über zwei Anthocyane der Sommeraster 149
XIV. Willstätter, R., und Ernst H. Zollinger, Über die Farbstoffe der Kirsche und der Schlehe 164
XV. Willstätter, R., und Friedrich Josef Weil, Über das Anthocyan des violetten Stiefmütterchens 178
XVI. Willstätter, R., und Ernst H. Zollinger, Über die Farbstoffe der Weintraube und der Heidelbeere, II 195
XVII. Willstätter, R., und Ch. L. Burdick, Über den Farbstoff der Petunie 217
XVIII. Willstätter, R., und Friedrich Weil, Über die Mohnfarbstoffe, I 231

Drittes Heft.

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Zürich: Pfeiffer, Paul, Farbige organische Molekülverbindungen 253
Berichtigungen . . . . . 336 u. 388
Sachregister 337
Formelregister 350
Autorenregister 385

Digitized by Google

JUSTUS LIEBIG'S
ANNALEN DER CHEMIE.

412. Band.

Über Ringe mit dreifacher Bindung;

von *Paul Ruggli.*

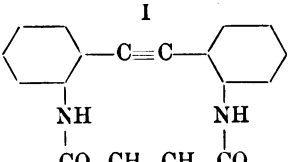
[Dritte Abhandlung.]

Zur Konstitution des Cyclosuccinyldiamidotolans.

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Straßburg i. E.]

In den beiden ersten Abhandlungen[1]) wurde gezeigt, daß dem aus o,o'-Diamidotolan und Succinylchlorid erhältlichen Cyclosuccinyldiamidotolan die Formel I eines Ringes mit dreifacher Bindung zukommt; analog sind die mit andern Dicarbonsäurechloriden erhaltenen noch höhergliedrigen Ringe zu formulieren. In der vorliegenden Arbeit war zunächst der Versuch beabsichtigt, die schon damals als unhaltbar erkannte isomere Formel II (bzw. III) auch durch direkte Synthese auszuschließen.

I

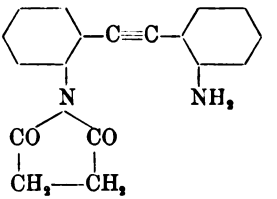


Cyclosuccinyldiamidotolan

[1]) Vgl. diese Annalen **392**, 92 (1912); **399**, 174 (1913).

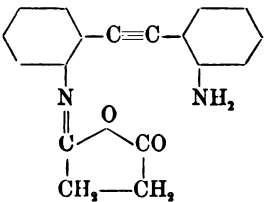
Digitized by Google

II



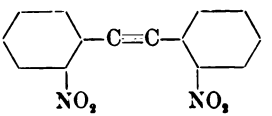
oder

III



Isomere Formel

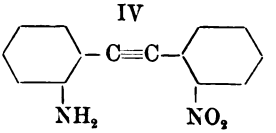
Eine solche war möglicherweise über folgende Zwischenstufen denkbar:



o,o'-Dinitrotolan

Halbreduktion →

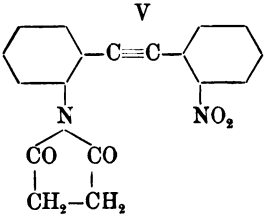
IV



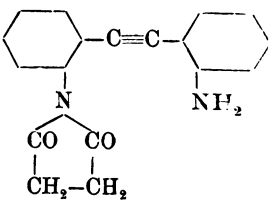
o-Amido-o'-nitrotolan

Succinylierung →

V



Red. →



Zur Gewinnung des o-Amido-o'-nitrotolans wurde das Verhalten von o,o'-Dinitrotolan gegen verschiedene Reduktionsmittel geprüft. Zinnchlorür und Chlorwasserstoff in Eisessig oder Alkohol führt bekanntlich zu Diamidotolan. Wendet man die Hälfte des Reduktionsmittels an, so entsteht kein Amidonitrotolan, sondern es bleibt die Hälfte der Dinitroverbindung unangegriffen, während die andere Hälfte in o,o'-Diamidotolan übergeht. Die Anwendung von Zinkstaub und Alkali ergab, wie früher[1]) erwähnt, vorwiegend amorphe Körper. Das zur Halbreduktion von Dinitroverbindungen häufig gebrauchte alkoholische Schwefelammonium gibt, wie die meisten

[1]) Diese Annalen **392**, 93 (1912).

Digitized by Google

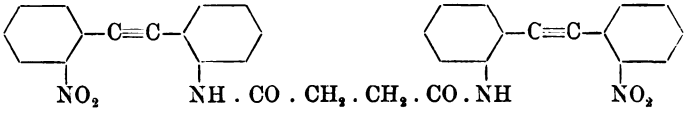
alkalischen Reduktionsmittel, vorwiegend rote, harzige Produkte.

Beim Kochen mit wäßrigem Schwefelnatrium löst sich ein kleiner Teil des Dinitrotolans, und es scheiden sich an der Luft geringe Mengen eines violettroten, schwefelfreien Küpenfarbstoffes ab.

Nach vielen Versuchen gelang es schließlich, durch Anwendung von berechneten Mengen *Phenylhydrazin* als Reduktionsmittel, wenn auch mit mäßiger Ausbeute, neben Diamido- und unverändertem Dinitrotolan das rubinrote o-Amido-o′-nitrotolan (Formel IV) zu gewinnen. Es ist eine sehr schwache Base, die bei weiterer Reduktion in Diamidotolan übergeht.

Mit Amidonitrotolan wurde zunächst Succinylchlorid in Reaktion gebracht, und zwar in kalter, verdünnter Lösung unter denselben Bedingungen, unter welchen aus o,o′-Diamidotolan und Succinylchlorid das Cyclosuccinyldiamidotolan (I) entsteht. Käme letzterem die Formel II (oder III) zu, so wäre mit Amidonitrolan eine analoge Bildung von o-Succinimido-o′-nitrotolan (Formel V) denkbar. Ein solcher Körper entstand aber nicht, da das Succinylchlorid sich mit *zwei* Molekülen Amidonitrotolan vereinigte unter Bildung von Succinylbis-o-amido-o′-nitrotolan (Formel VI).

VI

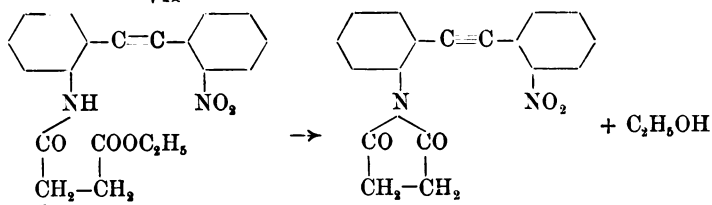


Succinylbis-o-amido-o′-nitrotolan

Zur Synthese des Körpers der Formel V wurde nunmehr aus Ätherbernsteinsäurechlorid und Amidonitrotolan das Ätherbernsteinsäure-o-amido-o′-nitrotolan (Formel VII) dargestellt und versucht, durch Erhitzen unter Abspaltung von Alkohol den Succinimid-Fünfring zu erhalten, nach der Gleichung:

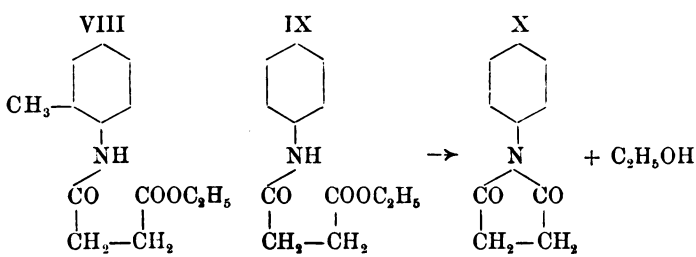
Digitized by Google

VII



Ätherbernsteinsäure-o-amido-o'-nitrotolan

Ein solcher Ringschluß gelang hier aber nicht, indem das Ätherbernsteinsäureamidonitrotolan bis 240° im Vakuum im wesentlichen unverändert blieb, während bei weiterer Steigerung der Temperatur tiefergehende Zersetzung eintrat. Das Ausbleiben dieser in andern Fällen glatt verlaufenden Reaktion legte den Gedanken nahe, die Störung in dem Orthosubstituenten zu suchen. In der Tat zeigte es sich, daß auch das einfache Ätherbernsteinsäure-o-toluidid (Formel VIII) beim Erhitzen bis 300° keinen Alkohol abspaltet, während das nicht orthosubstituierte Ätherbernsteinsäureanilid (Formel IX) schon bei 220° in wenigen Minuten unter Alkoholabspaltung glatt und vollständig in Succinanil (X) übergeht.



Es stimmt dies ja mit den zahlreichen andern Beispielen überein, die für den reaktionshemmenden Einfluß orthoständiger Gruppen bekannt sind.[1])

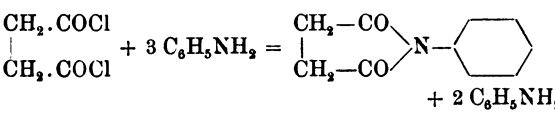
Aber auch bei Abwesenheit von Orthosubstituenten

[1]) Vgl. z. B. M. Scholtz, Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 415, 627, 1155 (1898); **32**, 849 (1899). Partheil und Schuhmacher, ebenda **31**, 592 (1898).

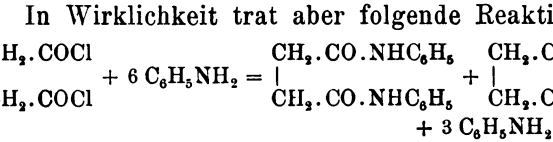
Digitized by Google

findet der Eintritt eines zweiten Acyls in bereits acyliertes Anilin, der ja dem Fünfringschluß im Falle der Succinanilbildung entspricht, durchweg nicht in der Kälte statt, sondern erfordert Erwärmung, meist sogar ziemlich beträchtliche.

So wirkt bekanntlich[1]) siedendes Acetylchlorid auf Acetanilid nicht ein, sondern es bedarf zur Bildung von Diacetanilid einer Temperatur von 170—180°. Da zu solchen Diacylierungen einer und derselben Amidogruppe mit oder ohne Ringschluß — wenigstens in der aromatischen Reihe — durchweg Erwärmen erforderlich ist, wurde geprüft, ob bei der Einwirkung von Succinylchlorid auf Anilin in kalter, stark verdünnter Lösung überhaupt merkliche Mengen Succinanil gebildet werden. Die beiden Komponenten wurden in dem für die Succinanilbildung günstigsten Mengenverhältnis angewandt, entsprechend der Gleichung:



In Wirklichkeit trat aber folgende Reaktion ein:



Es trat somit keine Anilbildung ein, sondern es entstand statt dessen Succin*dianilid*; das gleichzeitig gebildete Succinanilsäurechlorid vermochte *unter diesen Bedingungen* den Fünfring nicht zu schließen; es wurde als Succinanilsäure nachgewiesen. Succinanil konnte trotz sorgfältigen Suchens nicht gefunden werden, obgleich es infolge seiner Löslichkeit in heißem Wasser leicht vom Dianilid zu trennen ist.

Wenn nun schon das nicht substituierte Anilin mit Succinylchlorid in kalter verdünnter Lösung keinen Fünfring

[1]) Kay, Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 2853 (1893).

Digitized by Google

schließt, so ist ein solcher Verlauf der Reaktion bei ortho-substituierten Körpern vom Typus des o,o'-Diamidotolans erst recht ausgeschlossen, so daß für dessen Reaktionsprodukt mit Succinylchlorid die Formeln II bzw. III hiermit wohl sicher widerlegt sind und nur die Formel I eines Acetylenringes zutreffen kann, welche allein auch dem sonstigen Verhalten der Substanz gerecht wird (vgl. 1. und 2. Mitteilung). Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß diese Ausführungen zunächst nur für die seinerzeit[1]) präzisierten Darstellungsbedingungen, d. h. kalte, verdünnte Lösung gelten.

Die Bildung der Acetylenringe entspricht mithin vollkommen der Bildung des Succin*dianilids*, indem die beiden Enden der Succinylchloridkette mit *verschiedenen* Amidogruppen reagieren. Nur liegt bei Diamidotolan eine Komplikation in der zweifachen Möglichkeit, daß die beiden reagierenden Amidogruppen entweder demselben oder verschiedenen Molekülen angehören können. Im ersteren Falle bildet sich der monomolekulare Zwölfring (Formel I), im andern Falle entsteht wohl zunächst ein Körper der Formel:

$$NH_2.C_6H_4.C{:}C.C_6H_4.NH.CO.CH_2.CH_2.CO.NH.C_6H_4.C{:}C.C_6H_4.NH_2,$$

dessen freie Amidogruppen wiederum reagieren unter Bildung hochmolekularer Stoffe, die in den stets beobachteten amorphen Neben- (bzw. Haupt-) Produkten anzunehmen sind. Das Verhältnis, in welchem sich die Substanz auf diese beiden Möglichkeiten verteilt, wurde in seiner Abhängigkeit von der Länge der Säurekette seinerzeit schätzungsweise ermittelt. Übrigens hat die Bildung so großer Ringe nichts Auffallendes mehr an sich, da in manchen Fällen auch ohne Acetylenbindung solche vielgliedrige Ringe erhalten wurden.[2])

[1]) Diese Annalen **392**, 98 (1912).

[2]) Molekulargewichtsbestimmungen liegen vor z. B. bei Vorländer, diese Annalen **280**, 174, 178, 200 (1894); Autenrieth, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1390 (1902); **36**, 183 (1903); **41**, 4249 (1909);

Digitized by Google

Zum Schlusse möge noch eine Notiz über **Para**-Diamidotolan folgen, welches, wie früher[1]) mitgeteilt, mit den Chloriden der Glutar- und Azelainsäure keine Acetylenringe gab. Nachdem mittlerweile H. Reinhardt[2]) im Laboratorium der Firma Kalle & Co. und gleichzeitig P. Pfeiffer und E. Kramer[3]) das damalige „p,p'-Dinitrotolan" der Literatur, auch das aus p,p'-Dinitrostilbendibromid mit Pyridin erhältliche Produkt, als ganz oder vorwiegend aus p,p'-Dinitrostilben bestehend erwiesen haben, kann auch der durch Reduktion daraus erhaltene Körper[4]) kein p,p'-Diamidotolan sein. Die beiden von mir ausgeführten Umsetzungen mit Säurechloriden werden indes dadurch nicht betroffen, da ich das hierzu benutzte Präparat der Freundlichkeit der Firma Kalle verdankte, es mithin nach dem Verfahren von Reinhardt gewonnen war, welcher es durch die von ihm mitgeteilte *leichte* Überführung in p,p'-Diamidodesoxybenzoin als echtes Tolanderivat gekennzeichnet hat. Um ganz sicher zu gehen, habe ich nach der Methode von Pfeiffer und Kramer reines p,p'-Dinitrotolan über das p,p'-Dinitrostilbendi*chlorid* dargestellt; der Schmelzpunkt des Präparats lag bei 209—210° (Pfeiffer und Kramer 210—211°; Reinhardt 207°). Die daraus durch Reduktion erhaltene Diamidoverbindung hatte den Schmelzp. 236° und wurde hierin und durch die Misch-

---

42, 4346, 4357 (1910); Wedekind, diese Annalen **295**, 327, 332 (1897). Doch entsprechen sicher auch manche andere Systeme der von den Verfassern aufgestellten Ringformel, z. B. M. Scholtz, Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 1702 (1898); **47**, 2162 (1914). R. Meyer, diese Annalen **327**, 14 (1903); **347**, 42 (1906). Vgl. auch die Arbeiten von M. Freund u. a. Über den günstigen Einfluß einer Verschweißung mit Benzolkernen vgl. J. v. Braun, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 4350 (1907); **40**, 1838 (1908).

[1]) Diese Annalen **399**, 181 (1913).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 3598 (1913); A. Winther, Ber. d. d. chem. Ges. **47**, 310 (1914).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 3655 (1913).

[4]) Diese Annalen **399**, 181 (1913).

Digitized by Google

probe mit dem Präparat der Firma Kalle identisch befunden.

Die positiv verlaufenden Ringschlußversuche in der **Ortho**reihe werden hierdurch natürlich nicht berührt, da das o,o'-Dinitrostilbendichlorid, o,o'-Dinitro- und o,o'-Diamidotolan seit ihrer Entdeckung durch Kliegl und Haas[1]) auch von andern Autoren mit gleichen Eigenschaften erhalten wurden.

Experimentelles.

o-Amido-o'-nitrotolan (Formel IV).

5 g o,o'-Dinitrotolan werden mit 6 g Phenylhydrazin und 20 ccm Xylol als Verdünnungsmittel zur Mäßigung der Reaktion im Paraffinbad erwärmt. Bei etwa 130° Innentemperatur erfolgt Auflösung, dann wird die Temperatur zwischen 125° und 150° so geregelt, daß die durch Oxydation des Phenylhydrazins eintretende Stickstoffentwicklung andauernd flott, aber nie stürmisch verläuft und im Verlaufe des Versuchs auch das Xylol abdestilliert. Falls die Reaktion gegen Ende zu stürmisch wird, was bei nicht ganz reinem Material zuweilen eintritt, so gibt man nochmals 5 ccm Xylol hinzu. Wenn die Gasentwicklung nach $1^1/_2$ bis 2 Stunden aufhört, wird der krystallinisch erstarrende Rückstand mit 40 ccm Äther verrieben, wobei das unangegriffene Dinitrotolan zurückbleibt. Die Ätherlösungen, welche zweckmäßig von mehreren Portionen vereinigt werden, hinterlassen eine dunkle Krystallmasse, die durch Verreiben mit einer Mischung von Benzol und Petroläther von dem reichlich beigemengten Harz befreit wird. Sie besteht im wesentlichen aus Amidonitro- und Diamidotolan. Man befeuchtet mit Alkohol und löst das Diamidotolan mit verdünnter Salzsäure, worauf es aus dem Filtrat mit Natronlauge gefällt wird. Der in Salzsäure unlösliche Teil ist je nach der Konzentration der Säure entweder rot (freies Amido-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1209 (1911).

Digitized by Google

nitrotolan) oder grau (Amidonitrotolanchlorhydrat) und wird im letzteren Falle durch Natronlauge in die rote Base verwandelt, welche durch wiederholtes Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol oder Benzol-Petroläther von geringen Mengen beigemengten Diamidotolans befreit wird. Prachtvoll rubinrote Nadeln vom konstanten Schmelzp. 118—119°. Ausbeute aus insgesamt 25 g Dinitrotolan nur 3,9 g, wovon 3,5 g rein erhalten wurden. Daneben erhält man etwa 3,8 g Diamidotolan, während 4,4 g der Dinitroverbindung unverändert bleiben. Etwa die Hälfte des Materials ist in harzige Massen verwandelt, aus welchen nichts Definierbares gewonnen werden konnte.

Das o-Amido-o′-nitrotolan ist leicht löslich in Benzol, Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform, Essigester, schwerer in Petroläther.

0,1200 g gaben 0,3123 CO_2 und 0,0475 H_2O.
0,0931 g „ 10,1 ccm Stickgas bei 19° u. 720 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{10}O_2N_2$	Gef.
C	70,56	70,98
H	4,23	4,43
N	11,77	12,01

Der basische Charakter ist sehr schwach; aus den Lösungen fällt Salzsäure ein farbloses Chlorhydrat, das beim Stehen an der Luft unter Abgabe von Chlorwasserstoff allmählich in die rote Base übergeht. Schneller erfolgt die Dissoziation beim Erwärmen; daher gibt das Chorhydrat mit warmem Benzol oder Xylol eine rote Lösung der freien Base.

Die Substanz ist diazotierbar und gibt mit β-Naphthol einen roten, rasch verblassenden Azofarbstoff.

Reduktion zu Diamidotolan: Eine Probe wurde mit etwas mehr als der 3 Mol. entsprechenden Menge Zinnchlorür in Eisessig-Chlorwasserstoff über Nacht stehen gelassen, das ausgeschiedene Zinndoppelsalz in heißem Wasser gelöst, von dem geringen ungelösten Rückstand abfiltriert und mit überschüssigem Alkali versetzt. Der Niederschlag schmolz nach dem Umkrystallisieren aus

Digitized by Google

Alkohol bei 153—155° und erwies sich durch die Mischprobe als o,o'-Diamidotolan (Schmelzp. 154°).

Succinylbis-o-amido-o'-nitrotolan (Formel VI).

3 g o-Amido-o'-nitrotolan und 0,651 g Succinylchlorid (3 Mol.: 1 Mol.)[1]) in je 200 ccm absolutem Äther wurden gleichzeitig in 100 ccm Äther unter Rühren mit der Turbine eingetropft. Die bichromatartige Farbe läßt nach; allmählich fällt ein gelber Niederschlag aus, der nach mehrstündigem Stehen abgesaugt wird. Er besteht aus Succinylbisamidonitrotolan und Amidonitrotolanchlorhydrat und gibt mit 150 ccm kochendem Xylol eine orangefarbene Lösung, indem das Chlorhydrat unter Chlorwasserstoffabspaltung die rote Base regeneriert. Beim Erkalten scheiden sich 0,9 g Succinylbisamidonitrotolan ab, die nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Xylol und Waschen mit Äther bei 227—229° unter Zersetzung schmelzen. Aus der ersten Xylolmutterlauge erhält man durch Abdestillieren im Vakuum noch unreines Amidonitrotolan zurück.

Beim Abdestlllieren der ursprünglichen ätherischen Reaktionslösung wurde eine geringe Menge gelber Krystalle erhalten, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 140—160° schmolzen und nicht einheitlich zu sein scheinen.

Das Succinylbisamidonitrotolan bildet gelbe Nadelbüschel, die in den meisten Lösungsmitteln mit Ausnahme von heißem Xylol und Nitrobenzol schwer löslich sind. Es färbt sich am Lichte braun.

0,1015 g gaben 0,2573 CO_2 und 0,0393 H_2O.
0,1174 g „ 10,45 ccm Stickgas bei 18,5° u. 701 mm Druck.

---

[1]) Dieses Mengenverhältnis entspricht der ursprünglich beabsichtigten Reaktionsgleichung (vgl. Theoret. Teil); der tatsächlich eintretenden Reaktion würde 4 Mol.: 1 Mol. entsprechen; doch kann man mit Rücksicht auf die Dissoziation des Amidonitrotolanchlorhydrats die genannten Mengenverhältnisse beibehalten.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{32}H_{22}O_6N_4$	Gef.
C	68,79	69,14
H	3,97	4,33
N	10,04	9,61

0,3575 g gaben in 9,51 Naphthalin 0,50° Erniedrigung.
0,2214 g „ „ 23,65 „ 0,11° „
0,4810 g „ „ 23,65 „ 0,245° „

Mol. Gew. gef. 518, 587, 573, Mittel 559; ber. 558. Diese im Eykmanschen Apparat ermittelten Werte sind nicht ganz einwandfrei. Da nämlich die Löslichkeit beim Schmelzpunkt des Naphthalins zu gering ist, wurde etwas stärker erwärmt und nach erfolgter Abkühlung der Erstarrungspunkt der übersättigten Lösung rasch bestimmt, sofern reines Naphthalin auskrystallisierte, was meist der Fall und leicht zu erkennen war.

Ätherbernsteinsäure-o-amido-o'-nitrotolan. (Formel VII.)

0,75 g o-Amido-o'-nitrotolan in 25 ccm Äther werden mit 0,53 g Äthylätherbernsteinsäurechlorid in Äther versetzt und $^1/_4$ Stunde am Rückflußkühler gekocht; der über dem ausgeschiedenen gelben Niederschlag stehende Äther wird abdestilliert und der gesamte Rückstand aus Alkohol oder Benzol umkrystallisiert. Gelbe, lichtempfindliche Nadeln vom Schmelzp. 122,5—123,5°.

0,0845 g gaben 5,7 ccm Stickgas bei 15° und 732 mm Druck.

	Ber. für $C_{20}H_{18}O_5N_2$	Gef.
N	7,65	7,60

Beim trockenen Erhitzen im Vakuum trat bei 220° spurenweise Sublimation ein; bis 240° blieb die Substanz, abgesehen von geringer Harzbildung, im wesentlichen unverändert. Oberhalb dieser Temperatur zersetzte sie sich zu einer pechartigen, schwarzen Masse, aus der durch Behandeln mit Lösungsmitteln nur eine geringe Menge einer grauen amorphen Substanz von unscharfem Schmelzpunkt gewonnen wurde. Auch beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid trat keine Veränderung ein.

o,o'-Dinitrotolan und Schwefelnatrium.

5 g fein gepulvertes Dinitrotolan werden mit Alkohol befeuchtet und mit 100 ccm Wasser zum Kochen er-

Digitized by Google

wärmt, 6 g krystallisiertes Schwefelnatrium zugegeben und 10 Minuten unter Umschwenken gekocht. Dabei geht die Farbe über Gelbgrün in Braun über, und es scheidet sich weiterhin beim Stehen an der Oberfläche eine violettschwarze Kruste ab. Die Hauptmenge des Ausgangsmaterials wird durch Umhüllung der Reaktion entzogen und kann durch Waschen mit etwas Chloroform und Umkrystallisieren aus Eisessig gereinigt werden.

Der violettschwarze Farbstoff ist leicht löslich in kaltem Benzol oder Chloroform; in letzterem wird er gelöst und von ungelöstem Dinitrotolan und Schwefel getrennt. Beim Verdunsten bleibt er in langen, verfilzten Nadeln zurück. Aus heißem Ligroin scheidet er sich beim Erkalten in violettschwarzen Nädelchen vom Schmelzp. 153—154° ab; Ausbeute wechselnd und gering.

Die Lösung in Alkohol ist blauviolett, die in Benzol oder Ligroin mehr rotviolett. Die Substanz ist schwefelfrei. Beim Erwärmen der alkoholischen Lösung mit etwas Alkali und Zinkstaub oder Hydrosulfit erfolgt Entfärbung, worauf von der Oberfläche her wieder langsam Bläuung eintritt.

Aus o,o'-Dinitro*stilben* erhält man bei gleicher Behandlung keinen Farbstoff, demnach scheint die dreifache Bindung bei der Reaktion mitzuwirken. Zur näheren Untersuchung reichte die Menge nicht aus.

Ätherbernsteinsäureanilid (Formel IX).

I. Darstellung: 5 g wasserfreies Anilin in 25 ccm Äther werden mit 4,42 g Äthylätherbernsteinsäurechlorid in Äther vorsichtig versetzt. Das ausgeschiedene Anilinchlorhydrat wird abfiltriert und mehrfach mit Äther gewaschen. Als Rückstand der vereinigten Ätherlösungen hinterbleibt ein Öl, welches in der Kälte zu einer Krystallmasse erstarrt. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Leicht löslich in Äther, Aceton oder warmem Alkohol, schwer löslich in Petroläther. Zur Reinigung wurde die auf Ton abgepreßte Masse in wenig warmem Äther ge-

Digitized by Google

löst und mit ebensoviel Petroläther überschichtet, darauf geimpft. Schmelzp. 56,5—57,5°.

0,2072 g gaben 11,75 ccm Stickgas bei 13,5° u. 735 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_{15}O_3N$	Gef.
N	6,33	6,46

II. Darstellung[1]): 10 g Succinanil wurden mit 80 ccm abs. Alkohol 1 Stunde gekocht und gleichzeitig 20 ccm chlorwasserstoffgesättigter Alkohol in mehreren Portionen zeitweise zugegeben. Dann wurde in Wasser gegossen, ausgeäthert und mit Chlorcalcium getrocknet. Der Ätherrückstand war nach der Reinigung mit Äther-Petroläther mit dem nach I gewonnenen Präparat identisch; Mischprobe.

1 g des nach der ersten Methode gewonnenen Präparats ging bei etwa 220° unter lebhafter Gasentwicklung in Succinanil über; der erkaltete Rückstand schmolz, aus Alkohol krystallisiert, bei 152—154° und wurde durch die Mischprobe identifiziert.

Ätherbernsteinsäure-o-toluidid (Formel VIII)

wurde analog dem Anilid nach der ersten Methode aus 5 g o-Toluidin und 3,8 g Äthylätherbernsteinsäurechlorid in Äther gewonnen.

0,2856 g gaben 14,4 ccm Stickgas bei 14,5° u. 755 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{17}O_3N$	Gef.
N	5,96	5,88

[1]) Vgl. den Methylester, Recueil des travaux chimiques d. Pays-Bas **17**, 200, 198 (1898); **18**, 360 (1899).

Digitized by Google

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der technischen Hochschule in Karlsruhe.

Über Aminohydrazine;

von *Hartwig Franzen* und *Berthold v. Fürst.*

[Dritte Mitteilung.]

Über das o-Amino-β-benzylphenylhydrazin.

(Eingelaufen am 5. August 1915.)

In der zweiten Mitteilung[1]) konnten wir zeigen, daß das Benzyliden-p-aminophenylhydrazin,

$$NH_2—C_6H_4—NH—N=CH—C_6H_5,$$

intensiv gefärbte Salze liefert und daß es durch heiße Säuren leicht an der N-N-Bindung gespalten wird. Diese letztere merkwürdige Eigenschaft konnte ihre Ursache in der Aminogruppe, in der Doppelbindung oder in beiden zusammen haben.

Um zwischen diesen beiden Möglichkeiten zu entscheiden, sollte das Reduktionsprodukt des Benzyliden-p-aminophenylhydrazins, das p-Amino-β-benzylphenylhydrazin, $NH_2—C_6H_4—NH—NH—CH_2—C_6H_5$, einer näheren Untersuchung unterzogen werden, weil in ihm der Einfluß der Doppelbindung ausgeschaltet war. Die Versuche, diesen Körper zu erhalten, schlugen jedoch fehl; es gelang trotz aller Vorsichtsmaßregeln nicht, aus der durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkoholische Lösung des Hydrazons gewonnenen Flüssigkeit das Hydrazin abzuscheiden. Daher wurde das Benzyliden-o-aminophenylhydrazin, welches sich gegenüber Säuren ebenso wie die p-Verbindung verhält, reduziert und sein Reduktionsprodukt, das *o-Amino-β-benzylphenylhydrazin* eingehend untersucht.

Das Hydrazon wurde in heißer alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam reduziert. Hierbei war schon auf-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 46, 3965 (1914).

Digitized by Google

fällig, daß die gelbe Hydrazonlösung sich auch nach zweistündigem Kochen mit dem Natriumamalgam, trotzdem das letztere nach dieser Zeit vollständig verbraucht war, nur ganz wenig aufhellte, statt, wie zu erwarten war, farblos zu werden. Durch Eingießen der Reduktionsflüssigkeit in Wasser und mehrmaliges Umkrystallisieren des Niederschlages aus Alkohol wurde das o-Amino-β-benzylphenylhydrazin rein gewonnen. Es bildet feine *zitronengelbe* Nädelchen, die scharf bei 73° schmelzen, während das Hydrazon bei 142° schmilzt. Die Farbe des Hydrazins unterscheidet sich nicht merklich von der des Hydrazons. In heißem Alkohol löst sich der Körper außerordentlich leicht, viel leichter als das Hydrazon, mit gelber Farbe; auch in anderen organischen Lösungsmitteln ist er leicht mit gelber Farbe löslich. Seine verdünnte alkoholische Lösung gibt mit einigen Tropfen verdünnter Mineralsäure sofort eine intensiv bordeauxrote Färbung; das Hydrazon gibt unter denselben Umständen keine Färbung. Der Körper ist sehr wenig haltbar; er verwandelt sich mitunter schon nach wenigen Stunden in eine braune schmierige Masse. Von seinen Salzen konnte das Bi-Chlorhydrat als hellviolettrotes Pulver analysiert werden, das sich in Alkohol leicht mit tief dunkelviolettroter Farbe löst und bei der Behandlung mit Ammoniak das Hydrazin zurückliefert. Eine Doppelverbindung mit Antimonpentachlorid konnte nicht erhalten werden (vgl. experimentellen Teil).

Die intensiv gelbe Färbung des freien Hydrazins und die bei der Salzbildung auftretende außerordentliche Farbvertiefung ist jedenfalls sehr merkwürdig, denn die bisher bekannt gewordenen Benzylphenylhydrazine und ihre Salze sind farblos. Die Salze des Benzyliden-p-aminophenylhydrazins sind ebenfalls intensiv gefärbt; in der vorhergehenden Mitteilung war zur Erklärung dieser Farbvertiefung die Möglichkeit des Überganges der Hydrazonform in die Azoform

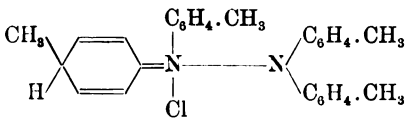
$$NH_2-C_6H_4-NH-N=CH-C_6H_5 \rightarrow NH_2-C_6H_4-N=N-CH_2-C_6H_5$$

Digitized by Google

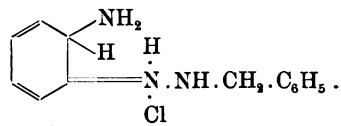
erwogen worden. Diese Erklärung ist jetzt hinfällig, da das o-Amino-β-benzylphenylhydrazin ebenfalls gefärbte Salze liefert und nicht in eine Azoform übergehen kann. *Die Eigenfarbe des Körpers und die bei der Salzbildung auftretende Farbvertiefung ist nur dem Einfluß der Aminogruppe zuzuschreiben.*

Bei der Salzbildung der tetraarylierten Hydrazine hat Wieland ähnlich intensive Farbenerscheinungen beobachtet und er nimmt an, daß diesen Salzen keine normale, sondern eine chinoide Struktur zukommt. So wird z. B. dem Tetratolylhydrazinchlorhydrat die Formel I zuerteilt. Man kann nun ja für die Salze des o-Amino-β-benzylphenylhydrazins ähnliche Formeln aufstellen, z. B.

I

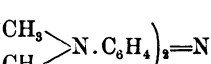


II



Auch dem freien Hydrazin könnte, da es ja intensiv gefärbt ist, eine chinoide Struktur zugeschrieben werden. Uns wollen diese chinoiden Formeln vorläufig wenig zusagen; man müßte, wenn sie richtig wären, bei der Einwirkung von Säuren eine hydrolytische Spaltung an der Kohlenstoff-Stickstoffbindung erwarten, während die Säurespaltung, wie später gezeigt werden soll, ganz anders verläuft.

Man kann die Farbe der Lösungen des o-Amino-β-benzylphenylhydrazins vielleicht mit Wieland[1]) auch auf die Dissoziation des Körpers zurückführen. Dieser Forscher konnte kürzlich zeigen, daß das Tetra-[p-dimethylamino]-tetraphenylhydrazin, welches in festem Zustande farblos ist und sich mit intensiv gelber Farbe in den organischen Lösungsmitteln löst, weitgehend in die freien Radikale



[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **48**, 1078 (1915).

Digitized by Google

zerfallen ist. Dann müßte das o-Amino-β-benzylphenylhydrazin in Lösung die freien Radikale

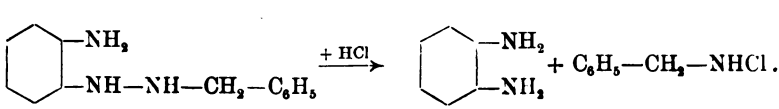
$$NH_2.C_6H_4.NH- \quad \text{und} \quad C_6H_5.CH_2.NH$$

bilden und auch in festem Zustande müßte es schon weitgehend dissoziiert sein, da es ja eine intensiv gelbe Farbe besitzt, während der Wielandsche Körper in festem Zustande farblos ist. Eine Dissoziation in diesem Falle anzunehmen, scheint vorläufig wenig Berechtigung zu haben, jedoch sollen gelegentlich Molekulargewichtsbestimmungen ausgeführt werden. Eine zureichende Erklärung für die Farbe des o-Amino-β-benzylphenylhydrazins und die Farbvertiefung bei der Salzbildung läßt sich vorläufig noch nicht geben.

Das Hydrazin liefert bei der Einwirkung von Phenylsenföl unter Anlagerung von 3 Mol. ein Phenylthiosemicarbazid; Phenylisocyanat lagern sich 2 Mol. an unter Bildung eines Harnstoffderivates. Benzoylchlorid liefert eine Dibenzoylverbindung; alle diese Körper sind farblos.

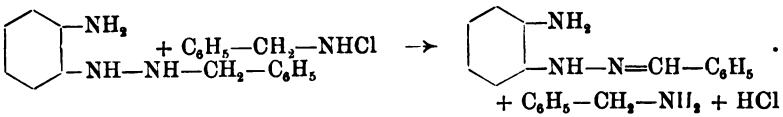
Interessant ist das Verhalten des Körpers beim Erhitzen mit verdünnten Säuren. Wird er mit $^n/_2$-Salz- oder Schwefelsäure eine Stunde zum Sieden erhitzt, so bilden sich nebeneinander *2-Phenylbenzimidazol, Benzylamin, o-Phenylendiamin und Ammoniak.* Die auf den ersten Blick kompliziert erscheinende Reaktion ist in folgender Weise einfach zu deuten.

Zunächst zerfällt das Hydrazin unter dem Einfluß der Salzsäure, genau wie das Benzyliden-p-aminophenylhydrazin, an der Stelle der N-N-Bindung in o-Phenylendiamin und Benzylchloramin:

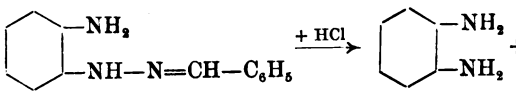


Letzteres oxydiert noch vorhandenes o-Amino-β-benzylphenylhydrazin unter Bildung von Benzyliden-o-aminophenylhydrazin, Benzylamin und Salzsäure:

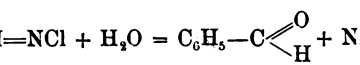
Digitized by Google



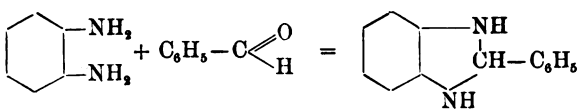
Das entstandene Benzyliden-o-aminophenylhydrazin zerfällt dann weiter mit Salzsäure zu o-Phenylendiamin und Benzylidenchloramin:



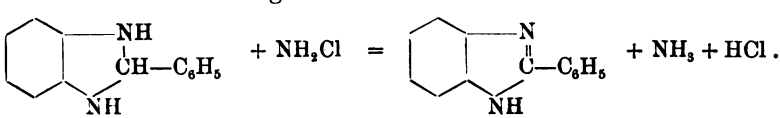
Das Benzylidenchloramin wird dann hydrolytisch in Benzaldehyd und Chloramin gespalten:



Der Benzaldehyd verbindet sich mit dem o-Phenylendiamin zu 2-Phenyldihydroimidazol,



das von dem Chloramin zu 2-Phenylbenzimidazol oxydiert wird unter Bildung von Ammoniak und Salzsäure.



So erklärt sich ganz ungezwungen die Entstehung der vielen Reaktionsprodukte.

Das Verhalten des o-Amino-β-benzylphenylhydrazins gegen verdünnte Säuren reizt nun zu einem Vergleich mit der bekannten Benzidinumlagerung des ja ähnlich gebauten Hydrazobenzols. Während nun diese Umlagerung beim Hydrazobenzol annähernd quantitativ verläuft, tritt bei substituierten Hydrazobenzolen vielfach daneben noch die Semidinumlagerung auf, und außerdem entstehen, was für uns zunächst wichtig ist, aus 2 Mol. Hydrazoverbindung 2 Mol. Amin und 1 Mol. Azobenzol:

$$2\ Ar{-}NH{-}NH{-}Ar = 2\ Ar{-}NH_2 + Ar{-}N{=}N{-}Ar.$$

Digitized by Google

Die letztere Reaktion kann unter Umständen vorherrschen; in geringem Umfange tritt sie auch bei der Umlagerung des Hydrazobenzols auf.

Dieser Zerfall des Hydrazobenzols ist nun ganz gleich dem, welcher bei der Einwirkung von Salzsäure auf o-Amino-β-benzylphenylhydrazin eintritt; auch hier entstehen 2 Mol. Amin und 1 Mol. Azokörper bzw. das damit isomere Hydrazon

$$2\,C_6H_4\begin{cases}NH_2\\NH{-}NH{-}CH_2{-}C_6H_5\end{cases} \longrightarrow C_6H_4\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases} + C_6H_5{-}CH_2{-}NH_2$$

$$+\,C_6H_4\begin{cases}NH_2\\N{=}N{-}CH_2{-}C_6H_5\end{cases} \longrightarrow C_6H_4\begin{cases}NH_2\\NH{-}N{=}CH{-}C_6H_5\end{cases},$$

welch letzteres dann weiter verändert wird. Es liegt nun nahe, für die Umwandlung der Hydrazokörper in Amin und Azokörper einen gleichen Reaktionsverlauf anzunehmen, wie er oben für die Umwandlung des o-Amino-β-benzylphenylhydrazins beschrieben worden ist. Dann entstanden z. B. aus Hydrazobenzol durch Salzsäure zunächst Phenylchloramin und Anilin,

$$C_6H_5{-}NH{-}NH{-}C_6H_5 + HCl = C_6H_5{-}NH_2 + C_6H_5{-}NHCl.$$

Mit einem weiteren Mol. Hydrazobenzol ergibt das Phenylchloramin dann Azobenzol, Anilin und Chlorwasserstoff,

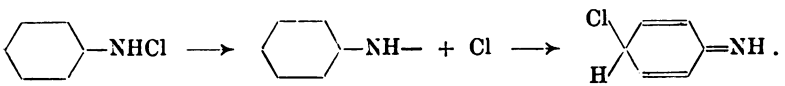
$$C_6H_5.NH.NH.C_6H_5 + C_6H_5.NHCl = C_6N_5.N{=}N.C_6H_5 + C_6H_5.NH_2 + HCl.$$

Diese Auffassung des Vorganges macht es auch verständlich, weshalb bei der Umlagerung von Hydrazokörpern mit einer Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure so große Mengen sogenannter Spaltungsbasen auftreten. Daß das Hydrazobenzol durch die Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure einfach zu zwei Mol. Amin reduziert wird, ist sehr unwahrscheinlich. Wenn aber zunächst Amin und Chloramin entstehen, so wird letzteres natürlich sofort zu Amin reduziert.

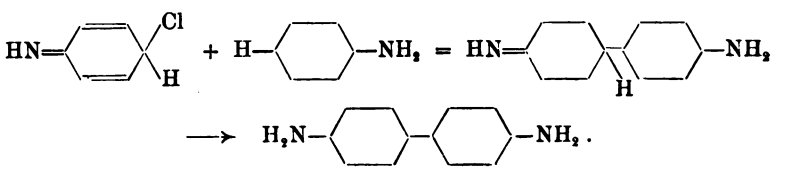
Wenn bei der Einwirkung von Salzsäure auf Hydrazobenzole die ersten Reaktionsprodukte Amin und Chloramin sind, so hat man sich die Benzidin- und Semidinumlagerung in folgender Weise vorzustellen: Das

Digitized by Google

Phenylchloramin dissoziiert zunächst in Chlor und den ungesättigten Rest $C_6H_5—NH$, der sich unter Wiederanlagerung von Chlor zu einem chinolartigen Körper umlagert:

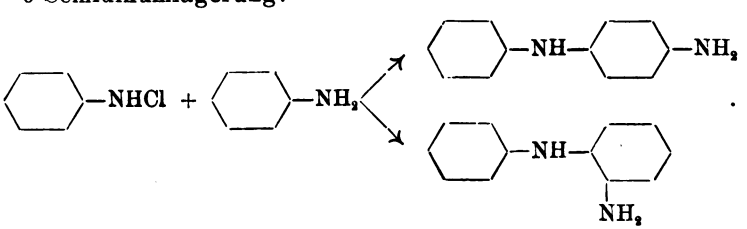


Letzterer greift nun das bei der Säurespaltung des Hydrazobenzols gebildete Anilin in p-Stellung an, indem das Chlor des Chinols als Chlorwasserstoff austritt, wobei dann ein halbchinoider Körper entsteht, der sich weiter zu Benzidin umlagert.



Tritt das Chlor des chinolartigen Körpers mit einem o-Wasserstoff in Reaktion, so bildet sich Diphenylin.

Andererseits kann das Phenylchloramin auch, ohne sich umzulagern, mit einem p- oder o-Wasserstoff des Anilins reagieren, und wir haben dann die p- und o-Semidinumlagerung:



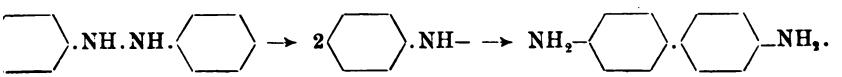
Ob nun die eine oder die andere der 5 möglichen Reaktionen in den Vordergrund tritt, ist lediglich eine Frage der Reaktionsgeschwindigkeit.

Daß bei der Benzidinumlagerung tatsächlich chinonartige Körper als Zwischenprodukte auftreten, geht daraus hervor, daß eine alkoholische Lösung von Hydrazobenzol, mit alkoholischer Salzsäure versetzt, an der Einfallstelle

Digitized by Google

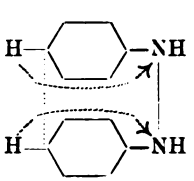
eine tief dunkle Färbung entstehen läßt, die aber sofort wieder verschwindet.

Wieland[1]) diskutiert verschiedene Möglichkeiten des Mechanismus der Benzidinumlagerung. Vor allem wendet er sich gegen die Auffassung, daß bei der Benzidinumlagerung zunächst eine Dissoziation des Hydrazobenzols in zwei ungesättigte Reste eintritt, und daß diese sich dann unter Wanderung der beiden p-ständigen Wasserstoffe zum Benzidin zusammenlagern:



Er begründet diese Auffassung hauptsächlich damit, daß das Tetraphenylhydrazin unter den Bedingungen, unter denen es dissoziiert, sich nicht in Diphenylbenzidin umlagert. Wieland faßt seine Auffassung über die Benzidinumlagerung in folgende Worte zusammen:

„Man kommt daher mit der Annahme von Zwischenreaktionen nicht weiter, sondern muß die Benzidinumlagerung als eine intramolekulare Stabilisierungsreaktion ansehen, bei der die metastabile Anordnung des Hydrazosystems infolge einer im Schoß des Moleküls vor sich gehenden Gruppenverschiebung dem thermodynamisch gesättigteren des Benzidins weicht. Man kann den Vorgang schematisch mit einiger Deutlichkeit wie folgt ausdrücken."

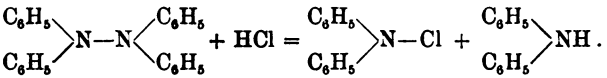


Die weiter oben gegebene Auffassung der Benzidin- und Semidinumlagerung erhält auch durch Wielands Arbeiten noch eine weitere Stütze. Wieland konnte zeigen, daß die tetrarylierten Hydrazine, z. B. das Tetra-

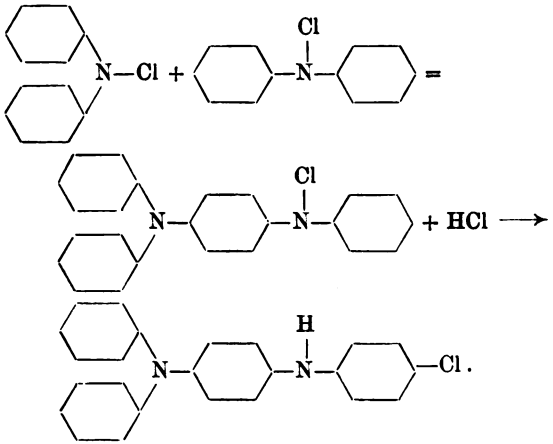
[1]) Die Hydrazine S. 52.

Digitized by Google

phenylhydrazin, bei der Einwirkung von Salsäure zunächst in 1 Mol. Diphenylchloramin und 1 Mol. Diphenylamin zerfallen:



Dann kondensiert sich 1 Mol. Diphenylchloramin mit einem zweiten Molekül und das Kondensationsprodukt lagert sich in p-Chloranilidotriphenylamin um; das ist nun weiter nichts als eine Semidinumlagerung:



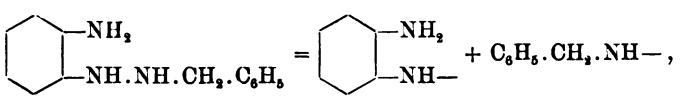
Ferner können sich 2 Mol. Diphenylchloramin zu einem Perazin zusammenlagern und schließlich vermag das Tetraphenylhydrazin auch noch die Benzidinumlagerung unter Bildung von Diphenylbenzidin zu erleiden. Auch die oxydierende Wirkung des Chloramins, wie sie weiter oben bei der Bildung von Anilin und Azobenzol aus Hydrazobenzol angenommen wurde, tritt bei der Einwirkung von Salzsäure auf tetrarylierte Hydrazine auf. Bei der Behandlung des p-Tetratoluylhydrazins mit Salzsäure bildet sich neben anderen Körpern auch noch ein dichloriertes Perazin, dessen Entstehung in folgender Weise gedeutet wird. Das bei der Säurespaltung zunächst entstehende Ditoluylchloramin lagert sich z. T. in Dichlortoluylamin um; dann werden zwei solcher

Digitized by Google

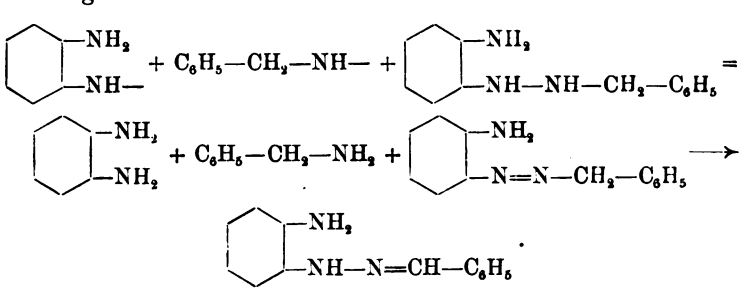
Moleküle durch noch vorhandenes Ditoluylchloramin zu einem dichlorierten Perazin zusammenoxydiert unter Bildung von Ditoluylamin und Salzsäure.

Wir haben also hier alle die verschiedenen Vorgänge, wie sie auch bei der Einwirkung von Salzsäure auf Hydrazobenzole auftreten; es dürfte wohl sicher sein, daß die primäre Reaktion in letzterem Falle die Spaltung in 1 Mol. N-Chloramin und 1 Mol. Amin ist.

Sehr interessant verhält sich das o-Amino-β-benzylphenylhydrazin beim Erhitzen. Wird es eine halbe Stunde auf 120—130° erwärmt, so lassen sich aus der Reaktionsmasse *Benzyliden-o-aminophenylhydrazin*, *Benzylamin* und *o-Phenylendiamin* herausarbeiten. Die Reaktion läßt sich in folgender Weise erklären: In der Wärme dissoziiert das o-Amino-β-benzylphenylhydrazin zunächst an der Stelle der N-N-Bindung in zwei ungesättigte Reste,



die dann von einem zweiten Molekül des Hydrazins reduziert werden, wobei einerseits o-Phenylendiamin und Benzylamin entstehen, andererseits ein Azokörper, der sich in das isomere Benzyliden-o-aminophenylhydrazin umlagert.



Dieser Vorgang ist wieder vollkommen gleich dem Zerfall von Hydroverbindungen, wie z. B. von Hydrazobenzol, in 2 Mol. Anilin und 1 Mol. Azobenzol. Auch hier dürfte ein analoger Reaktionsverlauf anzunehmen

Digitized by Google

sein, bei dem als Zwischenprodukt der Rest $C_6H_5.NH-$ auftritt.

Über den Mechanismus dieser Reaktion gehen die Meinungen weit auseinander. Julius Stieglitz und Geo Curme[1]) nehmen auf Grund von Reaktionsgeschwindigkeitsmessungen an, daß Hydrazobenzol zunächst in Phenylimid und Anilin zerfällt:

$$C_6H_5-N.H-NH-C_6H_5 = C_6H_5-N< + C_6H_5-NH_2,$$

und daß sich dann 2 Mol. Phenylimid zu Azobenzol zusammenlagern:

$$2\,C_6H_5-N< = C_6H_5-N=N-C_6H_5.$$

Wenn diese Auffassung des Vorganges richtig ist, dann müßte sich die Reaktion beim Erhitzen von o-Amino-β-benzylphenylhydrazin in folgender Weise gestalten:

Zunächst entstehen o-Aminophenylimid und Benzylamin:

$$C_6H_4\begin{cases}NH_2\\NH-NH-CH_2-C_6H_5\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}NH_2\\N<\end{cases} + C_6H_5-CH_2-NH_2,$$

2 Mol. o-Aminophenylimid vereinigen sich zu 2,2′-Diaminoazobenzol:

$$2\,C_6H_4\begin{cases}NH_2\\N<\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}NH_2\;NH_2\\N=N\end{cases}C_6H_4,$$

1 Mol. des Hydrazins zerfällt in o-Phenylendiamin und Benzylimid:

$$C_6H_4\begin{cases}NH_2\\NH-NH-CH_2-C_6H_4\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases} + C_6H_5-CH_2-N<,$$

2 Mol. Benzylimid vereinigen sich zu Azodibenzyl, welches sich in Benzylidenbenzylhydrazin umlagert:

$$2\,C_6H_5-CH_2-N< = C_6H_5-CH_2-N=N-CH_2-C_6H_5 =$$
$$C_6H_5-CH_2-NH-N=CH_2-C_6H_5.$$

Ein Teil des Benzylimids müßte auch in Methylenanilin übergehen:

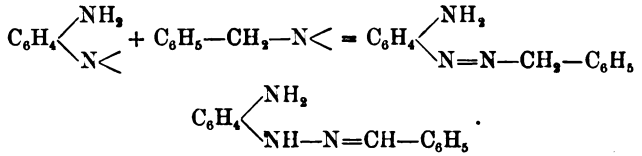
$$C_6H_5-CH_2-N< = C_6H_5-N=CH_2.$$

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 911 (1913).

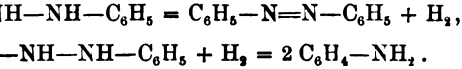
Digitized by Google

Schließlich vereinigen sich 1 Mol. o-Aminophenylimid mit 1 Mol. Benzylimid miteinander zu Benzylazo-o-aminobenzol, welches sich in Benzyliden-o-aminophenylhydrazin umlagert:



Es wären also bei einem solchen Verlauf der Reaktion nebeneinander zu erwarten: *2,2'-Diaminoazobenzol, Benzylidenbenzylhydrazin, Methylenanilin, Benzyliden-o-aminophenylhydrazin, Benzylamin, o-Phenylendiamin.* Von diesen sechs Körpern treten aber nur die letzteren drei auf. Die Annahme von Stieglitz und Curme ist also nicht richtig[1]), es müßte denn sein, daß o-Aminophenylimid und Benzylimid sich ausschließlich zu Benzyliden-o-aminophenylhydrazin vereinigen, was äußerst unwahrscheinlich ist.

Eine andere Ansicht über den Zerfall des Hydrazobenzols in Azobenzol und Anilin hat Wieland[2]) geäußert. Er nimmt an, daß zunächst zwei Wasserstoffatome von dem Hydrazobenzol unter Bildung von Azobenzol abdissoziieren, und daß der Wasserstoff dann ein weiteres Molekül Hydrazobenzol zu 2 Mol. Anilin reduziert:



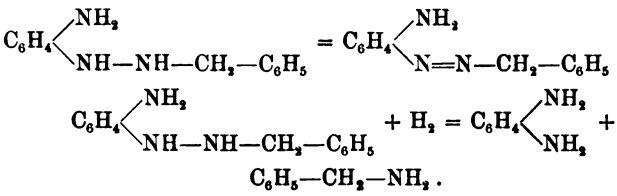
Wendet man diese Auslegung des Vorganges auf die Zersetzung des o-Amino-β-benzylphenylhydrazins an, so entstehen tatsächlich die beobachteten Körper:

---

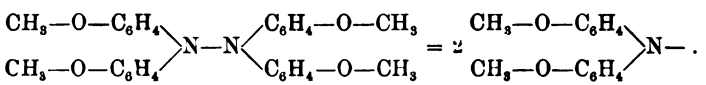
[1]) S. hierzu auch: Wieland, Ber. d. d. chem. Ges. 48, 1098 (1915).

[2]) Die Hydrazine S. 51.

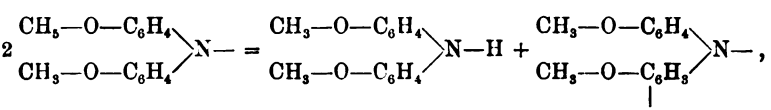
Digitized by Google



Besteht nun diese Wielandsche Annahme zu Recht? Bei seinen Arbeiten über tetrarylierte Hydrazine hat Wieland tatsächlich nachgewiesen, daß diese Körper beim Erhitzen zunächst in zwei ungesättigte Reste zerfallen. *Es liegt nun kein ersichtlicher Grund vor, weshalb diese Klasse von Hydrazinen sich prinzipiell anders verhalten soll, als alle anderen Hydrazine.* Wird Tetraanysilhydrazin erwärmt, so tritt zunächst Spaltung in zwei ungesättigte Reste ein:



Ein solcher ungesättigter Rest entzieht nun einem zweiten Wasserstoff unter Bildung von Dianisylamin:



und zwei solcher Reste, denen Wasserstoff entzogen worden ist, lagern sich zu einem Perazin zusammen.

Wir haben hier im Grunde auch nichts anderes, als was bei der Wärmezersetzung des Hydrazobenzols angenommen wurde. Das Hydrazin dissoziiert zunächst in zwei ungesättigte Reste; diese suchen sich abzusättigen. Während sie nun bei der Wärmezersetzung des Hydrazobenzols den leicht beweglichen Hydrazinwasserstoff finden, müssen sie ihn bei der Wärmezersetzung der Tetraarylhydrazine anderswo hernehmen und sie entziehen ihn deshalb dem Kern eines zweiten Moleküls. Wir haben hier also prinzipiell genau denselben Vorgang, wie er auch bei der Wärmezersetzung des Hydrazobenzols zu finden ist.

Digitized by Google

Die Umlagerungen der Hydrazobenzole — Benzidin- und Semidinumlagerung, Umwandlung in 2 Mol. Amin und 1 Mol. Azobenzol durch Säuren und durch Erwärmen — lassen sich also einerseits auf eine Spaltung in 1 Mol. Chloramin und 1 Mol. Amin, andererseits auf einen Zerfall in zwei ungesättigte Reste zurückführen.

Das Verhalten des o-Amino-β-benzylphenylhydrazins zeigt, daß es ebenso wie das Benzyliden-p- und -o-aminophenylhydrazin durch Säuren sehr leicht an der N—N-Bindung gespalten wird; *die Ursache der Lockerung der N—N-Bindung ist also nicht in dem Einfluß der Doppelbindung, sondern ausschließlich in dem der Aminogruppe zu suchen. Der Eintritt einer Aminogruppe in den Kern wirkt in ähnlicher Weise lockernd auf diese Bindung, wie nach Wieland die Anhäufung von Phenylen im Hydrazinrest.*

Phenylthioharnstoffderivat des Benzyliden-o-aminophenylhydrazins,

$$C_6H_4\begin{cases}NH.CS.NH.C_6H_5\\NH.N{=}CH.C_6H_5\end{cases}.$$

3 g Benzyliden-o-aminophenylhydrazin werden in 25 ccm siedendem Alkohol gelöst, die berechnete Menge Phenylsenföl hinzugegeben und 1 Stunde zum Sieden erhitzt; beim Erkalten erstarrt das ganze zu einem dicken hellgelben Krystallbrei. Hellgelbe, sehr feine Nädelchen, die bei 218—220° schmelzen. Ausbeute 2,1 g, 64 Proz. der Theorie.

0,1977 g gaben 28,0 ccm Stickgas bei 18° und 759 mm Druck.
0,2170 g „ 30,6 ccm „ „ 18° „ 759 mm „

	Ber. für $C_{20}H_{18}N_4S$	Gef.	
N	16,21	16,42	16,46

Benzoylbenzyliden-o-aminophenylhydrazin,

$$C_6H_4\begin{cases}NH{-}CO{-}C_6H_5\\NH{-}N{=}CH{-}C_6H_5\end{cases}.$$

5 g Hydrazon werden in 25 ccm Pyridin gelöst, die rotbraune Lösung mit Kältemischung gekühlt und langsam

Digitized by Google

unter fortwährendem Schütteln 7 g Benzoylchlorid hinzutropfen gelassen. Nach 12stündigem Stehen wird in 1 n-Schwefelsäure gegossen, der Niederschlag abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert; farblose Blättchen, die bei 190—193° schmelzen; Ausbeute 4,5 g = 62 Proz. der Theorie.

0,2493 g gaben 0,6968 CO_2 und 0,1262 H_2O.
0,1978 g „ 23,2 ccm Stickgas bei 20° und 759 mm Druck.
0,1818 g „ 21,4 ccm „ „ 22° „ 761 mm „

	Ber. für $C_{20}H_{17}ON_3$	Gef.	
C	76,16	76,22	
H	5,43	5,53	
N	13,13	13,52	13,58

Verhalten des Benzyliden-o-aminophenylhydrazins beim Erwärmen mit alkoholischer Salzsäure.

In der ersten Mitteilung wurde schon das Verhalten des Hydrazons gegen wäßrige Salzsäure beschrieben; zur Vervollständigung wurde auch noch das Verhalten gegen alkoholische Salzsäure ermittelt.

5 g Hydrazon wurden in 55 ccm siedendem Alkohol gelöst und zu der gelbbraunen Lösung 25 ccm alkoholische Salzsäure hinzugegeben. Die Lösung färbte sich zunächst dunkelbraunrot; nach kurzer Zeit schied sich ein krystalliner Niederschlag ab, während die Farbe der Lösung viel heller wurde. Nach $^1/_4$stündigem Kochen wurde abkühlen gelassen und der Niederschlag abgesaugt. Schmutzig gelbe, sehr feine Nädelchen, die über 300° schmolzen. Ausbeute 6 g. Wie die Analyse zeigt, liegt salzsaures *2-Phenylbenzimidazol* vor.

0,2624 g gaben 27,4 ccm Stickgas bei 18° und 756 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{11}N_2Cl$	Gef.
N	12,17	12,18

Zur weiteren Kennzeichnung wurde aus dem salzsauren Salz noch die freie Base, durch Eingießen der siedenden alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes in wäßriges Ammoniak, dargestellt. Farblose krystalline Masse.

Digitized by Google

0,2745 g gaben 34,5 ccm Stickgas bei 18° und 752 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{10}N_2$	Gef.
N	14,46	14,59

Die Ausbeute an salzsaurem Salz war 6 g, was 100 Proz. der Theorie entspricht; die Umwandlung des Benzyliden-o-aminophenylhydrazins in 2-Phenylbenzimidazol erfolgt also quantitativ.

Im Abdampfrückstand der alkoholisch-salzsauren Mutterlauge war das Ammoniak nachweisbar.

o-Amino-β-benzylphenylhydrazin,

$NH_2.C_6H_4.NH.NH.CH_2.C_6H_5$.

25 g Benzyliden-o-aminophenylhydrazin, in 250 ccm siedendem Alkohol gelöst, werden innerhalb einer Stunde mit 25 g 3prozentigem Natriumamalgam versetzt und noch 2 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die noch stark gelbe Lösung wird vom Quecksilber abgegossen und mit annähernd dem doppelten Volumen vorher ausgekochtem Wasser versetzt; nach Zusatz von 100 ccm konz. Kochsalzlösung scheidet sich dann das Reduktionsprodukt als braungelber, krystalliner Niederschlag ab. Nachdem das Ganze noch einige Zeit unter Eiskühlung gestanden hat, wird abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Ausbeute 16 g = 65 Proz. der Theorie. Die Substanz beginnt bei 50° zu sintern und schmilzt bei 55—57° zu einer trüben, hellgelben Schmelze, die bei 80° klar wird. Zum Umkrystallisieren werden 5 g des Rohproduktes in 4 ccm siedendem Alkohol gelöst; beim Abkühlen erstarrt die Lösung zu einem dicken Brei feiner Nädelchen, die bei 62—63° zu einer trüben, hellgelben Flüssigkeit schmelzen, die bei 80° klar wird. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol wurden, allerdings unter großen Verlusten, citronengelbe Nädelchen erhalten, die scharf bei 73° schmolzen.

I. 0,2520 g gaben 0,6778 CO_2 und 0,1632 H_2O.
0,2702 g „ 35,4 ccm Stickgas bei 19° u. 762 mm Druck.

Digitized by Google

II. 0,2792 g gaben 0,7745 CO_2 und 0,1890 H_2O.
0,2575 g „ 43,6 ccm Stickgas bei 19° u. 751 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{15}N_3$	Gef. I	II
C	73,24	73,35	73,40
H	7,04	7,24	7,34
N	19,72	20,02	19,66

Das o-Amino-β-benzylphenylhydrazin ist sehr wenig haltbar; umkrystallisierte Produkte verwandeln sich mitunter schon innerhalb weniger Stunden in eine braune, schmierige Masse. Sehr leicht löslich mit intensiv gelber Farbe in warmem Alkohol, Äther und Benzol. Die alkoholische Lösung wird durch einige Tropfen Mineralsäure sofort intensiv bordeauxrot gefärbt. Ammoniak färbt wieder gelb.

Salzsaures o-Amino-β-benzylphenylhydrazin, $C_{13}H_{15}N_3.2\,HCl$.

Zu 3 g frisch umkrystallisierter Base, gelöst in 30 ccm Alkohol, werden unter Kühlung mit Kältemischung 10 ccm alkoholische Salzsäure unter fortwährendem Umschütteln langsam hinzugetropft. Aus der tief dunkelviolettroten Lösung fällt mit 150 ccm absolutem Äther sofort ein violettroter, flockiger Niederschlag aus, der abgesaugt, mit Äther nachgewaschen und getrocknet wird. Hellviolettrotes Pulver, das bei 201—202° zu einer dunklen Flüssigkeit schmilzt. Ausbeute 3 g = 74,5 Proz. der Theorie.

I. 0,2068 g gaben 25,6 ccm Stickgas bei 20° u. 757 mm Druck.
0,2350 g „ 0,2448 AgCl.
II. 0,2383 g „ 29,9 ccm Stickgas bei 22° u. 759 mm Druck.
0,2291 g „ 0,2400 AgCl.

	Ber. für $C_{13}H_{17}N_3Cl_2$	Gef. I	II
N	14,70	14,56	14,51
Cl	24,80	24,60	24,57

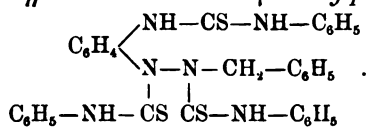
Zum Beweise, daß in diesem violettroten Körper wirklich ein Salz des o-Amino-β-benzylphenylhydrazins vorliegt, wurde eine in eben geschilderter Weise dargestellte alkoholische Lösung des salzsauren Salzes in

Digitized by Google

auf -10^0 abgekühltes Ammoniak gegossen; das Hydrazin schied sich sofort in gelben Flocken ab.

Ein Antimonpentachlorid-additionsprodukt war nicht zu erhalten. Zu 2 g des Hydrazins, in 30 ccm Chloroform gelöst, wurden 6 g Antimonpentachlorid in 20 ccm Chloroform hinzugefügt; es schied sich sofort ein tief dunkler, schmieriger Niederschlag ab, während sich die Lösung tief violettrot, wie konz. Permanganatlösung, färbte. Es gelang nicht, den schmierigen Niederschlag, der in den meisten organischen Lösungsmitteln mit violettroter Farbe löslich ist, krystallisiert zu erhalten.

Phenylthioharnstoffderivat des o-Amino-β-benzylphenylhydrazins,

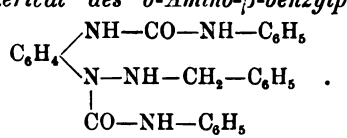


3 g des Hydrazins werden in 5 ccm siedendem Alkohol gelöst und 6 g Phenylsenföl hinzugefügt, wobei Aufsieden des Alkohols eintritt und die Lösung sich tief dunkel färbt. Nach 1stündigem Sieden am Rückflußkühler wird erkalten gelassen und die abgeschiedenen Krystalle abgesaugt. Fast farblose, krystalline Masse, Schmelzp. 135—136°; Ausbeute 7 g = 80 Proz. der Theorie. Aus Benzol umkrystallisiert sehr feine, lange, schneeweiße verfilzte Nadeln, Schmelzp. 178—179°. Schwer löslich in siedendem Benzol, leicht in heißem Alkohol.

I. 0,1940 g gaben 22,4 ccm Stickgas bei 18° u. 756 mm Druck.
II. 0,1785 g „ 20,2 ccm „ „ 18° u. 756 mm „

	Ber. für $C_{34}H_{30}N_6S_3$	Gef. I	Gef. II
N	13,62	13,48	13,38

Phenylharnstoffderivat des o-Amino-β-benzylphenylhydrazins,



Man setzt zu 3 g des Hydrazins, in 50 ccm absolutem Äther gelöst, unter Kühlung mit Wasser langsam 5 g

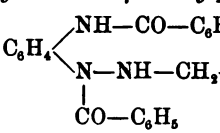
Digitized by Google

Phenylisocyanat. Die Lösung trübt sich bald, und nach 12 Stunden hat sich ein fast farbloses krystallines Pulver abgeschieden, das bei 184—185° schmilzt. Ausbeute 6 g = 75 Proz. der Theorie. Aus Alkohol umkrystallisiert farbloses Krystallpulver vom Schmelzp. 198°. Ziemlich löslich in siedendem Alkohol.

I. 0,2670 g gaben 0,6970 CO_2 und 0,1364 H_2O.
0,2162 g „ 29,3 ccm Stickgas bei 23° u. 763 mm Druck.
II. 0,1641 g „ 0,4308 CO_2 und 0,0853 H_2O.
0,2152 g „ 28,8 ccm Stickgas bei 22° u. 760 mm Druck.

	Ber. für $C_{27}H_{25}O_2N_5$	Gef. I	Gef. II
C	71,65	71,49	71,60
H	5,79	5,71	5,81
N	15,49	15,60	15,49

Dibenzoyl-o-amino-β-benzylphenylhydrazin,



Die gelbe Lösung von 3 g des Hydrazins in 25 ccm Pyridin wird unter fortwährendem Schütteln und Kühlen tropfenweise mit 6 g Benzoylchlorid versetzt, wobei sie tief dunkelrot wird. Nach 12 stündigem Stehen gießt man in 1n-Schwefelsäure und krystallisiert den entstandenen Niederschlag aus Alkohol um; farbloses krystallines Pulver vom Schmelzp. 179–180°.

0,1881 g gaben 0,5320 CO_2 und 0,1001 H_2O.
0,1854 g „ 15,9 ccm Stickgas bei 19° u. 758 mm Druck.
0,1856 g „ 16,2 ccm „ „ 20° „ 758 mm „

	Ber. für $C_{27}H_{23}O_2N_3$	Gef.	
C	76,23	76,42	
H	5,66	5,89	
N	10,27	10,21	9,99

Heiße verdünnte Schwefelsäure und o-Amino-β-benzylphenylhydrazin.

19 g des Hydrazins wurden in 25 ccm siedendem Alkohol gelöst, die Lösung auf Zimmertemperatur ab-

Digitized by Google

gekühlt und in 175 ccm 2n-Schwefelsäure gegossen; unter starker Erwärmung färbte sich die ganze Flüssigkeit tief dunkelviolettrot. Nun wurde 1 Stunde am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, wobei die violettrote Farbe bald in tief Blaugrün umschlug. Beim Abkühlen auf Zimmertemperatur schieden sich dunkle Krystalle aus, die abgesaugt und getrocknet wurden. Grauschwarze, metallisch glänzende Blättchen; Ausbeute 12 g. Zur Gewinnung der freien Base wurde das schwefelsaure Salz wieder in ganz verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung in überschüssiges verdünntes Ammoniak gegossen, der ausfallende Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Tief violettrotes Pulver. Zur Reinigung wurde der Körper aus Benzol umkrystallisiert, wobei nur sehr geringe Mengen eines tief violettroten Farbstoffes ungelöst zurückblieben. Aus der benzolischen Lösung krystallisierten schwach rötliche Nadeln aus, die nochmals aus Benzol umkrystallisiert wurden. Farblose Nädelchen, die bei 287—288° schmolzen. Der Schmelzpunkt und die Analyse zeigen, daß *2-Phenylbenzimidazol* vorliegt.

0,2043 g gaben 0,6021 CO_2 und 0,0939 H_2O.
0,1612 g „ 20,4 ccm Stickgas bei 19° und 754 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{10}N_2$	Gef.
C	80,35	80,86
H	5,19	5,14
N	14,46	14,62

Die Mutterlauge des oben erwähnten tief dunklen schwefelsauren Salzes wurde alkalisch gemacht und mit Dampf destilliert, bis das Destillat nicht mehr alkalisch reagierte. Dasselbe wurde mit Salzsäure angesäuert, zunächst auf dem Wasserbade möglichst weit eingedampft und schließlich im Vakuumexsiccator vollständig zur Trockne gebracht. Aus dem braungelben, blättrig-krystallinen Rückstand zog siedender absoluter Alkohol salzsaures Benzylamin aus, das beim Erkalten reichlich in farblosen, perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzp. 248—249° ausfiel.

Digitized by Google

0,2390 g gaben 20,6 ccm Stickgas bei 17° und 748 mm Druck.

	Ber. für $C_7H_{10}NCl$	Gef.
N	9,76	9,98

Der in absolutem Alkohol unlösliche Anteil wurde in Wasser gelöst, alkalisch gemacht und ausgeäthert. Im Wasser verblieb Ammoniak, das in üblicher Weise als Platinsalmiak identifiziert wurde (Gef. Pt: 42,86 Proz., ber. 43,91).

Die ätherische Lösung wurde eingedampft, der Rückstand mit verdünnter Salzsäure aufgenommen, die Lösung zur Trockne gebracht und zur Entfernung von dunklen Verunreinigungen zweimal mit wenig Alkohol ausgekocht; es hinterblieben schwach rosenrote Kryställchen von salzsaurem *Phenylendiamin.*

0,0871 g gaben 11,3 ccm Stickgos bei 16° und 758 mm Druck.

	Ber. für $C_6H_{10}N_2Cl_2$	Gef.
N	15,46	15,28

Verhalten des o-Amino-β-benzylphenylhydrazins beim Erhitzen.

20 g reine Base wurden am Rückflußkühler in einer Wasserstoffatmosphäre $^1/_2$ Stunde auf 120—130° erhitzt. Die entstandene bräunlichgelbe krystalline Masse ergab, aus wenig Alkohol umkrystallisiert, *Benzyliden-o-amino-phenylhydrazin* in feinen, gelben Nädelchen, Schmelzp. 132 bis 133°.

Die Mutterlauge wurde alkalisch gemacht und mit Dampf destilliert; das alkalisch reagierende Destillat hinterließ, mit Salzsäure angesäuert und zur Trockne gebracht, eine rotbraune, blättrig-krystalline Masse, die in kochendem absoluten Alkohol zum erheblichen Teil in Lösung ging; das Filtrat vom Ungelösten schied beim Erkalten reichliche Mengen salzsaures *Benzylamin* in großen farblosen Blättern vom Schmelzp. 248—249° aus.

0,2110 g gaben 17,9 ccm Stickgas bei 18° und 754 mm Druck.

	Ber. für $C_7H_{10}NCl$	Gef.
N	9,76	9,86

Der in Alkohol unlösliche oder schwer lösliche Anteil wurde nochmals mit wenig Alkohol ausgekocht, wobei

Digitized by Google

eine farblose, krystalline Masse erhalten wurde, in der, wie die Analyse zeigt, salzsaures *Phenylendiamin* vorlag.

0,1034 g gaben 13,8 ccm Stickgas bei 17° und 756 mm Druck.

	Ber. für $C_6H_{10}N_2Cl_2$	Gef.
N	15,48	15,26

Über Aminohydrazine;

Von *Hartwig Franzen* und *Berthold v. Fürst.*

[Vierte Mitteilung.]

Über das p-Acetylaminophenylhydrazin und das Benzyliden-m-aminophenylhydrazin.

(Eingelaufen am 5. März 1916.)

In der vorhergehenden Mitteilung konnten wir zeigen, daß das o-Amino-β-benzylphenylhydrazin farbige Salze bildet, und daß es sowohl durch Erwärmen mit Säuren, als auch durch Wärme allein sehr leicht an der Bindung N—N gespalten wird, und daß diese Eigenschaften auf den Einfluß der Aminogruppe zurückzuführen sind. Um nun zu sehen, welchen Einfluß Änderungen dieser Gruppe auf die Festigkeit der N—N-Bindung und die Farbigkeit der Salze haben, wurden die beiden in der Überschrift genannten Körper einer Untersuchung unterworfen. Die Untersuchung des ersteren Körpers bot deshalb noch besonderes Interesse, weil man hoffen konnte, aus ihm durch Verseifung das p-Aminophenylhydrazin zu erhalten.

Das p-Acetylaminophenylhydrazin ist schon von der Firma I. D. Riedel[1]) ohne Angabe von analytischen

[1]) D.R.-P. Kl. 12, Nr. 80843; Friedländer 4, 1154.

Digitized by Google

Daten kurz beschrieben worden. Zur Gewinnung wird Monoacetyl-p-phenylendiamin in salzsaurer Lösung diazotiert und dann mit Zinnchlorürlösung reduziert.

Arbeitet man nun nach den Angaben der Patentschrift, so erhält man tatsächlich den dort beschriebenen farblosen krystallinen Niederschlag, der salzsaures p-Acetylaminophenylhydrazin sein soll; es ist aber sein Zinnchlorürdoppelsalz. Durch Entzinnen der wäßrigen Lösung mit Schwefelwasserstoff, vorsichtiges Eindampfen und Fällen mit konz. Salzsäure erhält man das salzsaure Salz als *farblose* krystalline Masse; auch das salpetersaure Salz ist farblos. Im Gegensatz hierzu sind die Salze des Benzyliden-p-aminophenylhydrazins und des o-Amino-β-benzylphenylhydrazins intensiv rotviolett gefärbt. Während die beiden oben erwähnten Körper und auch das Benzyliden-o-aminophenylhydrazin schon durch kalte Säuren mehr oder minder rasch an der N—N-Bindung gespalten werden und ihre Salze beim Aufbewahren eine rasche Zersetzung erleiden, ist das p-Acetylaminophenylhydrazin, wie schon aus seiner Darstellungsweise hervorgeht, gegen kalte konz. Salzsäure beständig; das trockene salzsaure Salz zersetzt sich auch bei längerem Aufbewahren nicht. Es besteht also jedenfalls ein Zusammenhang zwischen der Farbigkeit der Salze von Aminophenylhydrazinen und ihrer Beständigkeit.

Während die bisher untersuchten, gegen Säuren so überaus empfindlichen Aminophenylhydrazine eine nicht substituierte Aminogruppe enthielten, ist in dem gegen kalte Säuren beständigen p-Acetylaminophenylhydrazin ein Wasserstoff der Aminogruppe durch Acetyl ersetzt. Das Acetyl hebt also den lockernden Einfluß der Aminogruppe auf die Festigkeit der N—N-Bindung auf.

Diese Behauptung läßt sich auch noch durch ein Beispiel aus der Literatur erhärten. G. Schultz[1]) erhielt durch Reduktion von p-Acetylaminoazobenzol

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 17, 463 (1884).

Digitized by Google

mit Schwefelammonium das p-Acetylaminohydrazobenzol, $C_6H_5.NH.NH.C_6H_4.NH.CO.CH_3$, als verhältnismäßig beständigen Körper. Freie p-Aminohydrazokörper sind dagegen noch nicht dargestellt worden. In der Literatur ist allerdings das 4,4′-Diaminohydrazobenzol, $NH_2—C_6H_4—NH—NH—C_6H_4—NH_2$, beschrieben worden. Gerhardt und Laurent[1]) erhielten durch Reduktion von 4,4′-Dinitroazobenzol mit Schwefelammoninm einen gelben Körper, den sie Diphenin nannten, dem nach ihren Analysen die Zusammensetzung $C_{12}H_{12}N_4$ zukommt; es läge also ein *Azo*körper vor. Später gewann Julie Lermentoff[2]) den gleichen Stoff aus 4,4′-Dinitroazobenzol mit alkoholischem Schwefelammonium, indem sie das Reaktionsprodukt mit Salzsäure *auskochte* und die Lösung mit Ammoniak fällte. Sie sah ihn, trotzdem ihre Analysen besser auf eine Azoverbindung stimmen, als 4,4′-Diaminohydrazobenzol an. Eine neuere Untersuchung im hiesigen Laboratorium ergab, wie auch aus den Analysen von Gerhardt und Laurent hervorgeht, daß 4,4′-Diamino*azo*benzol vorliegt; das 4,4′-Diamino-*hydrazo*benzol ist also vorläufig aus der Literatur zu streichen. Es wäre ja auch wunderbar, daß ein Diaminohydrazobenzol gegen heiße Salzsäure beständig sein sollte, während sonst Aminophenylhydrazine gegen Säuren so außerordentlich empfindlich sind. Daß Aminohydrazobenzole der Umlagerung fähig sind, geht aus einigen Versuchen von Kunz[3]) hervor. Bei der Einwirkung von Zinnchlorür und Salzsäure auf p-Amidoazobenzol und p-Dimethylaminoazobenzol konnten die den Hydrazobenzolen entsprechenden Umlagerungsbasen gefaßt werden. Aus Analogiegründen darf wohl geschlossen werden, daß wenn p-Aminohydrazokörper überhaupt existenzfähig sind, sie jedenfalls sehr empfindlich sein werden. Wir haben also auch hier die Tatsache, daß

[1]) Diese Annalen **75**, 75 (1850).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **5**, 231 (1872).
[3]) Diss. Heidelberg 1893.

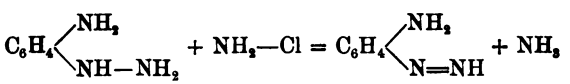
Digitized by Google

der Ersatz eines Aminowasserstoffs durch Acetyl die durch Amino bewirkte Lockerung der N—N-Bindung aufhebt.

Aus dem salzsauren p-Acetylaminophenylhydrazin wurde eine Reihe von Derivaten gewonnen, die weiter nichts Besonderes bieten.

Interessant war nun wieder das Verhalten des Körpers beim Erhitzen mit verdünnten Säuren. Als Reaktionsprodukte konnten *Stickstoff*, *Ammoniak*, *Anilin*, *p-Phenylendiamin* und *Essigsäure* nachgewiesen werden. Es finden sich also wieder genau dieselben Verhältnisse, wie schon bei der Säurespaltung der bisher untersuchten Aminophenylhydrazinderivate. Zunächst wird das Acetyl abgespalten, dann tritt Zerfall in p-Phenylendiamin und Chloramin ein:

Das Chloramin oxydiert ein zweites Molekül Hydrazin unter Bildung von Ammoniak, Salzsäure und p-Aminophenyldiimid:



und dieses zerfällt dann weiter in Anilin und Stickstoff.

Danach sollte die Hälfte des Hydrazinstickstoffs als Stickgas entweichen; nun zeigten aber Messungen, daß nur $^1/_3$ entbunden wird. Diese Tatsache läßt sich wohl so erklären, daß das Chloramin nicht ausschließlich oxydierend auf p-Aminophenylhydrazin einwirkt, sondern daß jedenfalls ein Teil mit Ammoniak reagiert; dann wird natürlich weniger Stickstoff entbunden. Unter diesen Umständen muß natürlich viel mehr p-Phenylendiamin als Anilin entstehen, was auch mit der Beobachtung übereinstimmt.

Wie schon erwähnt, sind die Salze des p-Acetyl-

Digitized by Google

aminophenylhydrazins farblos. Die wäßrige Lösung des Chlorhydrats bleibt, mit einigen Tropfen konz. Salzsäure versetzt und dann erwärmt, zunächst farblos, plötzlich aber wird sie unter lebhafter Stickstoffentwicklung intensiv gelb. Hieraus läßt sich schließen, daß die N—N-Bindung erst nach Abspaltung des Acetyls gesprengt wird, und ferner, daß die Salze des p-Aminophenylhydrazins ebenso wie die des o-Derivates und des Benzyliden-p-aminophenylhydrazins intensiv gefärbt sind.

Das *Benzyliden-m-aminophenylhydrazin* konnte ebenso wie die o- und die p-Verbindung aus der entsprechenden Nitroverbindung mit Natriumhydrosulfit gewonnen werden. Die Ausbeuten sind jedoch außerordentlich schlecht, so daß auf eine eingehende Untersuchung des Körpers zunächst verzichtet werden mußte. Das Hydrazon bildet braungelbe Nadeln, die sich im Gegensatz zur p-Verbindung beim Aufbewahren nicht verändern. An Abkömmlingen konnte ein Thioharnstoffderivat und eine Dibenzoylverbindung erhalten werden. Ferner wurden die normalen, schön krystallisierenden, schwefelsauren und salzsauren Salze gewonnen. Im Gegensatz zu den tief violettroten, sehr zersetzlichen Salzen des Benzyliden-p-aminophenylhydrazins sind sie farblos und gegen kalte Säuren beständig. Wir haben also hier wieder den schon oben nachgewiesenen Zusammenhang zwischen Färbung und Beständigkeit von Salzen der Aminophenylhydrazine. Weiter folgt aus der Beständigkeit der Salze des Benzyliden-m-aminophenylhydrazins im Gegensatz zur Unbeständigkeit der o- und p-Salze, daß die Aminogruppe in der m-Stellung die N—N-Bindung viel weniger auflockert als in der o- oder p-Stellung.

Dieser Satz läßt sich wieder durch einige Beispiele aus der Literatur erhärten. Wir konnten oben zeigen, daß p-Aminohydrazokörper bisher noch nicht erhalten sind; m-Aminohydrazokörper sind dagegen eine ganze Reihe gewonnen worden; sie haben sich als ganz beständige Körper erwiesen, z. B. 3,3′-Diaminohydrazo-

Digitized by Google

benzol[1]) durch elektrolytische Reduktion von m-Nitroanilin. Aus der entsprechenden Azoverbindung gewannen Noelting und Fourneaux[2]) sowie A. Rohde[3]) das 3,3'-Tetramethyldiaminohydrazobenzol, A. Graeff[4]) das 3,3'-Diamino-4,4'-dimethylhydrazobenzol und E. Buckney[5]) das 3,3'-Diamino-6,6'-dimethylhydrazobenzol. Das 3,3'-Tetramethyldiamino-4,4'-dimethylhydrazobenzol wurde von A. Rohde[3]) durch elektrolytische Reduktion von Dimethyl-m-nitro-o-toluidin erhalten und ebenso von Elbs und Schwarz[6]) aus 2-Nitro-4-toluidin das 3,3'-Diamino-6,6'-dimethylhydrazobenzol. Neben diesen zahlreichen m-Aminohydrazobenzolen sind solche der o- und der p-Reihe überhaupt noch nicht bekannt. Selbst das m-Aminophenylhydrazin will P. Griess[7]) erhalten haben; da aber alle seine Angaben ohne analytische Belege sind, bedürfen sie der Nachprüfung.

Zusammenfassend kann man sagen:

1. Es besteht ein Zusammenhang zwischen Färbung und Beständigkeit der Salze von Aminophenylhydrazinen. Gefärbte Salze werden sehr leicht an der N—N-Bindung gespalten, bei ungefärbten tritt die Spaltung sehr viel schwieriger ein.

2. Die Acetylierung der Aminogruppe hebt ihren lockernden Einfluß auf die Festigkeit der N—N-Bindung auf.

3. Die Aminogruppe lockert in o- und p-Stellung die Bindung N—N viel stärker als in m-Stellung.

---

[1]) K. Elbs und O. Kopp, Zeitschr. f. Elektrochem. **5**, 110 (1898/99).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 2939 (1897).

[3]) Zeitschr. f. Elektrochem. **7**, 328 (1900/01).

[4]) Diese Annalen **229**, 340 (1885).

[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **11**, 1320 (1893).

[6]) Zeitschr. f. Elektrochem. **5**, 113 (1898/99); Journ. prakt. Chem. (2) **63**, 567 (1901).

[7]) Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 964 (1885).

Digitized by Google

p-Acetylaminophenylhydrazinchlorhydrat,

$p\text{-}CH_3.CO.NHC_6H_4—NH.NH_2.HCl$.

Die Darstellung des Salzes wurde im allgemeinen nach den Angaben der Patentschrift[1]) durchgeführt, doch ist ergänzend zu bemerken: Beim Diazotieren erstarrt das Ganze zum Schluß zu einem dicken Krystallbrei während nach den Angaben der Patentschrift eine klare Diazolösung entstehen soll. Dieser Krystallbrei läßt sich aber ohne weiteres sehr gut mit der Zinnchlorürlösung reduzieren, wobei eine klare braungelbe Lösung erhalten wird. Wird diese Lösung nun nach den Angaben der Patentschrift mit konz. Salzsäure — wir nahmen immer das gleiche Volumen — versetzt, so entsteht zunächst nur eine Trübung. Erst bei längerem Stehen in einer Kältemischung, häufigem Umrühren und Kratzen mit einem Glasstabe erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei. Man läßt am besten 2 Stunden in der Kältemischung stehen, saugt dann ab, wäscht mit wenig halbverdünnter Salzsäure nach und trocknet. Man erhält so aus 50 g p-Aminoacetanilid 55—60 g an Zinnchlorürdoppelsalz als farblose krystalline Masse.

Zur Gewinnung des salzsauren Salzes löst man 30 g Zinnchlorürdoppelsalz in 200 ccm siedendem Wasser, kühlt auf 40° und fällt das Zinn mit Schwefelwasserstoffgas; das Filtrat vom Schwefelzinn wird durch Kältemischung gekühlt und langsam mit dem gleichen Volumen konz. Salzsäure versetzt; das Ganze erstarrt dabei zu einem farblosen gelatinösen Brei, der abgesaugt, mit halbverdünnter Salzsäure nachgewaschen und getrocknet wird. Ausbeute 5 g. Zur Entfernung von noch vorhandenem Kochsalz wird in siedendem absoluten Alkohol gelöst, vom Kochsalz abfiltriert und mit Äther gefällt.

0,2170 g gaben 0,3750 CO_2 und 0,1495 H_2O.
0,2379 g „ 41,8 ccm Stickgas bei 17° und 757 mm Druck.

---

[1]) Friedländer **4**, 1154.

Digitized by Google

	Ber. für $C_8H_{12}ON_3Cl$	Gef.
C	47,64	47,45
H	7,93	7,67
N	20,86	20,62

Das salzsaure p-Acetylaminophenylhydrazin ist eine farblose undeutlich krystalline Masse, die sich in heißem Wasser vollkommen farblos ziemlich leicht löst; beim Erkalten erstarrt die konz. Lösung zu einer farblosen gelatinösen Masse. In siedendem Alkohol ist der Körper bedeutend schwerer löslich als in siedendem Wasser; beim Erkalten fällt eine undeutlich krystalline Masse aus.

Salpetersaures p-Acetylaminophenylhydrazin, $C_8H_{11}ON_3.NO_3H$.

5 g salzsaures Salz werden in 150 ccm kaltem Wasser gelöst und mit kalt gesättigter Natriumnitratlösung versetzt. Bald scheiden sich feine Kryställchen ab schließlich erstarrt alles zu einem dicken Krystallbrei. Farbloses Krystallpulver. Ausbeute 4 g.

0,2023 g gaben 42,2 ccm Stickgas bei 18° und 755 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_{12}O_4N_4$	Gef.
N	24,56	24,42

Benzyliden-p-acetylaminophenylhydrazin,

$C_6H_5.CH{=}N.NH{-}C_6H_4{-}NH.CO.CH_3$.

Zu 6 g Zinnchlorürdoppelsalz, in 75 ccm Wasser gelöst, setzt man Natriumacetat im Überschuß und schüttelt mit der berechneten Menge Benzaldehyd. Der Niederschlag wird aus Alkohol umkrystallisiert. 1 g löst sich in etwa 16 ccm siedendem Alkohol. Feines krystallines hellgelbes Pulver, das bei 195—196° zu einer braunen Flüssigkeit schmilzt.

I. 0,1751 g gaben 25,4 ccm Stickgas bei 21° und 755 mm Druck.
II. 0,1940 g „ 28,0 ccm „ „ 17° „ 752 mm „

	Ber. für $C_{15}H_{15}ON_3$	Gef. I	Gef. II
N	16,60	16,73	16,70

Die alkoholische Lösung des Hydrazons gibt beim Eingießen in kalte verdünnte Salz- oder Schwefelsäure

Digitized by Google

einen fast farblosen, flockigen Niederschlag, während Benzyliden-p-aminophenylhydrazin unter denselben Umständen tief violettrot gefällt wird.

p-Methoxybenzyliden-p-acetylaminophenylhydrazin,

$CH_3O.C_6H_4.CH{=}N.NH.C_6H_4.NH.CO.CH_3$.

Wird ebenso hergestellt wie die Benzylidenverbindung. Aus Alkohol umkrystallisiert fein-krystallines rötliches Pulver, das bei 170—175° zu einer braunroten Flüssigkeit schmilzt.

0,2544 g gaben 31,5 ccm Stickgas bei 16° und 758 mm Druck.
0,2477 g „ 30,8 ccm „ „ 17° „ 759 mm „

	Ber. für $C_{16}H_{17}O_2N_3$	Gef.	
N	14,84	14,70	14,69

Hydrazon
aus Brenztraubensäure und p-Acetylaminophenylhydrazin.

Durch Fällen einer wäßrigen Lösung des salzsauren Salzes mit Brenztraubensäure. Aus Alkohol umkrystallisiert dunkelgelbes, krystallines Pulver, welches bei 192 bis 193° schmilzt.

0,2570 g gaben 39,8 ccm Stickgas bei 18° und 753 mm Druck.
0,1088 g „ 16,8 ccm „ „ 18° „ 756 mm „

	Ber. für $C_{11}H_{13}O_3N_3$	Gef.	
N	17,87	17,72	17,75

Dibenzoyl-p-acetylaminophenylhydrazin,

$$CH_3CO.NH.C_6H_4.\underset{\displaystyle CO.C_6H_5}{\overset{\displaystyle |}{N}}.NH.COC_6H_5$$

5 g salzsaures Salz werden mit 100 ccm Benzol und 5 g Benzoylchlorid so lange am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, bis die Salzsäureentwicklung aufgehört hat. Nach dem Erkalten wird die farblose krystalline Masse abgesaugt, zur Entfernung von etwas unverändertem salzsauren Salz mit Wasser behandelt und aus Alkohol umkrystallisiert. Farbloses krystallines Pulver vom Schmelzp. 155—156°.

Digitized by Google

0,2458 g gaben 24,5 ccm Stickgas bei 16° und 754 mm Druck.
0,2277 g „ 23,0 ccm „ „ 17° „ 754 mm „

	Ber. für $C_{22}H_{19}O_3N_3$	Gef.	
N	11,36	11,56	11,60

Heiße verdünnte Salzsäure und p-Acetylaminophenylhydrazin.

Die wäßrige Lösung des salzsauren Salzes, mit etwas konz. Salzsäure erwärmt, bleibt zunächst farblos; plötzlich färbt sie sich unter Stickstoffentwicklung intensiv gelb.

Zur Bestimmung des freiwerdenden Stickgases wurde das Salz in Kohlendioxydatmosphäre mit 2 n-Salzsäure gekocht, bis die Stickstoffentwicklnng beendet war (etwa $2^1/_2$ Stunden); die entweichenden Gase wurden im Azotometer aufgefangen.

0,5826 g gaben 23,8 ccm Stickgas bei 20° und 758 mm Druck.
0,5814 g „ 23,6 ccm „ „ 20° „ 759 mm „

	Ber. für $^1/_3$ des Hydrazinstickstoffs	Gef.	
N	4,63	4,74	4,83

Um die anderen Zersetzungsprodukte kennen zu lernen, wurden 15 g salzsaures Salz mit 150 ccm 2 n-Salzsäure am Rückflußkühler bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung gekocht. Die braunrot gefärbte Lösung hinterließ, auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, ein schmutzig braunes Pulver. Dieses wurde mit wenig siedendem absoluten Alkohol ausgezogen, vom Ungelösten abfiltriert und das Filtrat zur Trockne eingedampft. Der dunkle krystalline Rückstand wurde in Wasser gelöst und alkalisch mit Dampf destilliert, wobei die ersten Tropfen trübe übergingen. Das mit Salzsäure angesäuerte Destillat wurde zur Trocke eingedampft und der Rückstand mit 10 ccm Benzol und 1 g Benzoylchlorid am Rückflußkühler gekocht, solange noch Salzsäure entwickelt wurde. Die Benzollösung wurde noch heiß von wenig einer dunklen Flüssigkeit abgegossen und diese nochmals mit Benzol ausgekocht. Beim Erkalten erstarrten die Benzolauszüge zu einem dicken Brei farbloser Blättchen, die aus wenig Alkohol umkrystallisiert wurden.

Digitized by Google

Farblose Blättchen vom Schmelzp. 157°. Nach Schmelzpunkt und Analyse lag *Benzanilid* vor.

0,1811 g gaben 11,4 ccm Stickgas bei 17° und 754 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{11}ON$	Gef.
N	7,10	7,31

Der vom Alkohol nicht aufgelöste Anteil wurde mit 25 ccm Benzol und 5 g Benzoylchlorid bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde abfiltriert; aus dem Filterrückstand zog Wasser das Chlorammonium aus, das als Platinsalmiak analysiert wurde. (Gef. 43,71 Proz. Pt., ber. 43,91.)

Der in Wasser unlösliche Anteil schmolz bei 222° und war *Dibenzoyl-p-phenylendiamin.*

0,1435 g gaben 11,3 ccm Stickgas bei 18° und 756 mm Druck.

	Ber. für $C_{20}H_{16}O_2N_2$	Gef.
N	8,89	9,10

Bei der Einwirkung von heißer Salzsäure auf p-Acetylaminophenylhydrazin entstehen also nebeneinander *Stickstoff, Ammoniak, Anilin und p-Phenylendiamin.*

Benzyliden-m-aminophenylhydrazin,

$m\text{-}NH_2.C_6H_4.NH.N{=}CHC_6H_5$.

Zu 40 g Benzyliden-m-nitrophenylhydrazin in 800 ccm siedendem Alkohol werden 160 ccm kalt gesättigtes, absolut alkoholisches Ammoniak und dann langsam durch den Rückflußkühler so viel ungefähr 25prozentige Natriumhydrosulfitlösung (etwa 500 ccm) hinzugefügt, bis die rotbraune Farbe der Lösung in ein reines Citronengelb umgeschlagen ist. Die Reduktion verläuft unter ziemlich heftiger Reaktion. Man filtriert von den ausgeschiedenen Salzen und gießt das Filtrat unter Umrühren in eine Mischung von 7 Liter Wasser und 100 ccm konz. Ammoniak; das Aminohydrazon scheidet sich als fast farbloser Körper ab, der sich nur sehr schwer zu Boden setzt. Man saugt den Niederschlag ab und krystallisiert ihn noch feucht aus Alkohol um. Braungelbe Nadeln, die bei 154—155° zu einer dunkelroten Flüssigkeit schmelzen. Die Ausbeuten sind recht schlechte; aus 80 g

Digitized by Google

Nitrohydrazon wurden nur 11 g erhalten, entsprechend 14 Proz. der Theorie. Besser werden die Ausbeuten — 25—30 g —, wenn die siedende Lösung des Nitrohydrazons während des Zufügens der Hydrosulfitlösung heftig gerührt wird; die Reduktion erfolgt dann innerhalb weniger Sekunden. 1 g des Aminohydrazons löst sich in ungefähr 7,5 ccm siedendem Alkohol. Das m-Hydrazon ist viel beständiger als die p-Verbindung und verändert sich beim Aufbewahren nicht.

I. 0,1923 g gaben 0,5131 CO_2 und 0,1164 H_2O.
0,2080 g „ 36,0 ccm Stickgas bei 23° u. 753 mm Druck.
II. 0,1888 g „ 0,5113 CO_2 und 0,1135 H_2O.
0,1923 g „ 33,2 ccm Stickgas bei 20° u. 751 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{13}N_3$	Gef.	
C	73,86	73,86	73,87
H	6,20	6,77	6,72
N	19,94	19,80	19,88

Phenylthioharnstoffderivat,

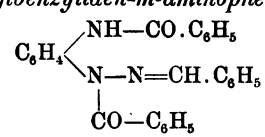
$C_6H_5.CH{=}N{-}NH.C_6H_4{-}NH{-}CS{-}NH{-}C_6H_5$.

Die Lösung von 2 g Aminohydrazon in 15 ccm siedendem Alkohol wird mit der berechneten Menge Phenylsenföl versetzt und eine Stunde am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt; beim Erkalten scheidet sich ein fein krystallines, schwach rötliches Pulver ab, das bei 138—139° zu einer dunklen Flüssigkeit schmilzt. Ausbeute 1,7 g.

0,1963 g gaben 26,8 ccm Stickgas bei 16° und 745 mm Druck.

	Ber. für $C_{20}H_{18}N_4S$	Gef.
N	16,21	15,81

Dibenzoylbenzyliden-m-aminophenylhydrazin,



Die rotbraune Lösung von 3 g Aminohydrazon in 10 ccm Pyridin wird unter Kühlung durch Kältemischung mit 4,5 g Benzoylchlorid versetzt. Nach einiger Zeit erstarrt die Lösung zu einem Krystallkuchen, der abgesaugt, gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert

Digitized by Google

wird. Feine farblose Blättchen vom Schmelzp. 210°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol. Ausbeute 4 g.

0,2257 g gaben 0,6390 CO_2 und 0,1019 H_2O.
0,2086 g „ 18,4 ccm Stickgas bei 18° und 742 mm Druck.
0,2273 g „ 20,0 ccm „ „ 19° „ 743 mm „

	Ber. für $C_{27}H_{21}O_2N_3$	Gef.	
C	77,29	77,21	
H	5,05	5,05	
N	10,03	10,10	10,07

Benzyliden-m-aminophenylhydrazinsulfat, $(C_{13}H_{13}N_3)_2.H_2SO_4$.

Dieses Salz fällt als dicker farbloser Niederschlag, wenn zu einer heißen Lösung von 2 g Aminohydrazon in 15 ccm siedendem Alkohol 15 ccm 2 n-Schwefelsäure gegeben werden; beim Erwärmen geht alles wieder mit dunkelbrauner Farbe in Lösung. Beim Erkalten scheiden sich sehr feine, farblose Nädelchen aus, die bei 218° schmelzen. Ausbeute 1,0 g.

I. 0,1724 g gaben 26,2 ccm Stickgas bei 18° und 754 mm Druck.
II. 0,1580 g „ 21,7 ccm „ „ 18° „ 753 mm „
III. 3,690 mg „ 0,519 ccm „ „ 18° „ 724 mm „
IV. 2,946 mg „ 0,422 ccm „ „ 19° „ 724 mm „

	Ber. für $C_{26}H_{28}O_4N_6S$	Gef.			
		I	II	III	IV
N	16,18	15,97	15,97	15,72	15,95

Es wurde auch noch das Verhalten des Benzyliden-m-aminophenylhydrazins gegen kalte Schwefelsäure untersucht, weil die entsprechende p-Verbindung unter diesen Umständen tief violettrot gefärbte Salz gibt.

2 g Hydrazon wurden in 15 ccm siedendem Alkohol gelöst und heiß unter fortwährendem Rühren in 100 ccm auf —10° abgekühlte 10prozentige Schwefelsäure eingetragen. Es schied sich sofort ein farbloser klumpiger Niederschlag ab, der abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und getrocknet wurde. Fast farbloses Pulver. Ausbeute 1,2 g.

0,1930 g gaben 25,4 ccm Stickgas bei 18° und 748 mm Druck.
0,1920 g „ 25,4 ccm „ „ 19° „ 753 mm „
3,229 mg „ 0,431 ccm „ „ 18,5° „ 724 mm „
2,850 mg „ 0,383 ccm „ „ 19,5° „ 723 mm „

Gef.
15,20 15,32 14,89 14,92.

Digitized by Google

Die Analysen deuten darauf hin, daß in dem Niederschlag ein Gemisch des normalen Salzes mit einem sauren vorliegt. Daß der Körper tatsächlich ein Salz des Benzyliden-m-aminophenylhydrazins ist, zeigt folgender Versuch:

2 g Hydrazon wurden in der eben geschilderten Weise in eine Suspension des schwefelsauren Salzes verwandelt und dann unter Kühlung so lange konz. Ammoniak hinzugefügt, bis die Flüssigkeit stark danach roch. Der farblose Niederschlag verwandelte sich in ein gelbliches Pulver, welches abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und getrocknet wurde. Lehmgelbes Pulver, Schmelzp. 142—143°. Ausbeute 2 g.

0,1541 g gaben 26,4 ccm Stickgas bei 18° und 743 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{13}N_3$	Gef.
N	19,94	19,78

Benzyliden-m-aminophenylhydrazinchlorhydrat,

$NH_2—C_6H_4—NH—N=CH—C_6H_5 . HCl$.

2 g Aminohydrazon werden in 15 ccm siedendem Alkohol gelöst und heiß in 100 ccm auf —10° abgekühlte 10prozentige Salzsäure unter Umrühren eingetragen; der zunächst flockige, farblose Niederschlag geht sehr bald in einen Brei sehr feiner Blättchen über, die mit 10prozentiger Salzsäure gewaschen und getrocknet werden. Ausbeute 1,4 g.

2,728 mg gaben 0,412 ccm Stickgas bei 20° und 723 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{14}N_3Cl$	Gef.
N	16,98	16,74

Um zu zeigen, daß wirklich ein Salz des Aminohydrazins vorlag, wurden 2 g Hydrazon in der schon beim schwefelsauren Salz beschriebenen Weise behandelt; es wurden 2 g eines lehmgelben Pulvers erhalten, welches bei 153—154° schmolz.

0,1788 g gaben 31,4 ccm Stickgas bei 20° und 755 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{13}N_3$	Gef.
N	19,94	20,02

Digitized by Google

Über die Darstellung von Carbondisulfonsäuren aus den Bisulfitverbindungen ungesättigter Aldehyde und Malonsäure;

von *Otto Nottbohm.*

[Mitteilung aus dem organisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Hannover; von Robert Behrend.]

(Eingelaufen am 23. Januar 1916.)

Behrend und ten Doornkaat Koolman[1]) haben Glyoxalnatriumbisulfit mit Malonsäure durch Kochen der wäßrigen Lösung zum Lacton der β-Oxy-β-adipinsulfonsäure kondensiert. Die Reaktion ließ sich möglicherweise nach zwei Richtungen verallgemeinern. Einmal konnte man an Stelle der Malonsäure andere Körper mit reaktionsfähigem Methylen oder Methin treten lassen; jedoch führten die Versuche, Glyoxalnatriumbisulfit mit Methylmalonsäure, Bernsteinsäure, Phenyl- oder Nitrophenylessigsäure zu kondensieren, zu negativen Ergebnissen. Andererseits konnte man versuchen, die Kondensation der Bisulfitverbindungen anderer Aldehyde und Ketone mit Malonsäure durchzuführen. Es gelang aber nicht, Benzaldehyd- oder Acetonnatriumbisulfit mit Malonsäure oder saurem malonsauren Natron durch Kochen in wäßriger Lösung zur Umsetzung zu bringen, vielmehr trat nur Zerfall der Verbindungen unter Abspaltung von Benzaldehyd oder Aceton ein. Als brauchbar erwiesen sich nur solche Aldehydbisulfitverbindungen, welche unter diesen Bedingungen den Aldehyd nicht oder wenigstens nicht leicht abspalten. Dahin gehören die Verbindungen ungesättigter Aldehyde mit 2 Mol. Alkalibisulfit.

Wenn man eine konzentrierte wäßrige Lösung von sulfonsäurehydrozimtaldehydschwefligsaurem Kalium mit saurem Kaliummalonat am Rückflußkühler kocht, die

[1]) Diese Annalen **394**, 228 (1912).

Digitized by Google

Lösung zur Trockne verdampft, den Rückstand auf 150° erhitzt und in heißem Eisessig löst, so krystallisiert beim Erkalten ein Kaliumsalz aus, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{11}H_{12}O_8S_2K_2$ entspricht. Dieses Salz, das saure *δ-phenyl-β,δ-valeriandisulfonsaure Kali* entsteht nach folgender Gleichung:

$$\begin{array}{l} C_6H_5{-}\underset{\displaystyle SO_3K}{\underset{|}{CH}}.\underset{\displaystyle SO_3K}{\underset{|}{CH_2}}.CH.OH \\ \qquad\qquad + \\ CH_2.COOK \\ | \\ COOH \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5{-}\underset{\displaystyle SO_3K}{\underset{|}{CH}}.\underset{\displaystyle SO_3K}{\underset{|}{CH_2}}.CH.CH_2.COOK \\ \qquad\qquad\qquad\qquad + CO_2 + H_2O. \end{array}$$

Das neutrale Salz wird durch die Essigsäure in das einfach saure verwandelt, indem vermutlich das an Carboxyl gebundene Metall herausgenommen wird.

Die freie Säure gewinnt man durch Zersetzung des Kalisalzes mit konzentrierter Salzsäure als dicken, nicht krystallisierbaren Sirup. Beim Erhitzen mit Anilin liefert sie das krystallisierte, bei 240° schmelzende Anilinsalz ihres Monoanilids,

$$C_6H_5.\underset{\displaystyle SO_3NH_3C_6H_5}{\underset{|}{CH}}{-}{-}CH_2{-}{-}\underset{\displaystyle SO_3NH_3C_6H_5}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}CO{-}NHC_6H_5 .$$

Gegen Säuren ist die Phenylvaleriandisulfonsäure auch in der Hitze beständig, durch konzentrierte Kalilauge wird sie bereits bei Wasserbadtemperatur in Cinnamenylacrylsäure verwandelt.

$$\begin{array}{l} C_6H_5.\underset{\displaystyle SO_3K}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle SO_3K}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}COOK \\ \qquad\qquad\qquad\qquad + 2KOH = \\ C_6H_5{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}COOK + \begin{matrix} 2K_2SO_3 \\ 2H_2O \end{matrix}. \end{array}$$

Merkwürdigerweise entsteht bei der Kalischmelze des Anilids keine Cinnamenylacrylsäure, sondern ein stickstofffreier Körper C_9H_8O, dessen Konstitution noch nicht ermittelt ist. Verseift man das Anilid aber zunächst mit Salzsäure und schmilzt dann mit Kali, so erhält man Cinnamenylacrylsäure. Die Ausbeute an phenylvaleriandisulfonsaurem Kali beträgt nur etwa ein Drittel der

Digitized by Google

berechneten, in der essigsauren Mutterlauge bleibt das Kalisalz einer isomeren Säure, welches sich in Eisessig, worin das beschriebene Salz fast unlöslich ist, sehr leicht löst. Dieses Salz wurde bisher nur als nicht krystallisierender Sirup gewonnen, ebenso die daraus durch Zerlegen mit Salzsäure dargestellte Säure. Als einziger krystallisierter Abkömmling wurde ein dem oben beschriebenen isomeres Anilinsalz des Monoanilids erhalten, welches bei 280° schmilzt.

In der Kalischmelze gibt auch diese Säure Cinnamenylacrylsäure. Aus dem Anilid entsteht, wie aus dem isomeren, beim Schmelzen mit Kali der Körper C_9H_8O, nach vorheriger Verseifung mit Salzsäure aber Cinnamenylacrylsäure.

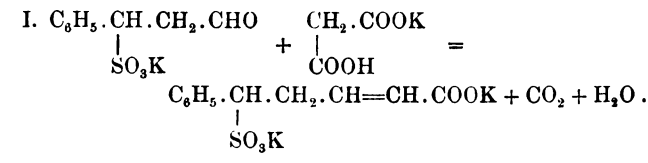
Die Isomerie der beiden Phenylvaleriandisulfonsäuren könnte einmal durch verschiedene Stellung der Sulfonsäuregruppen erklärt werden. Schon die Annahme, daß sich die eine derselben in δ-Stellung befindet, ist nicht ganz sicher; Knoevenagel[1]) hat sich vergeblich bemüht, die Konstitution der Aldehydsulfonsäurebisulfitverbindungen sicher zu ermitteln. Indessen ist die oben angenommene Formel höchst wahrscheinlich, da Acrolein und Crotonaldehyd die Sulfogruppe sicher in β-Stellung anlagern. Das ergibt sich daraus, daß aus dem Additionsprodukt von 2 Mol. Bisulfit an Acrolein durch Oxydation dieselbe β-Sulfonpropionsäure entsteht, wie aus β-Jodpropionsäure und Ammoniumbisulfit[2]) und bei der Oxydation von Imidocarbamin-β-thiomilchsäure[3]) und aus der Verbindung von 2 Mol. Bisulfit mit Crotonaldehyd dieselbe β-Sulfonbuttersäure[4]), die auch aus β-Chlorbuttersäure und Ammoniumsulfit erhalten wurde.[5])

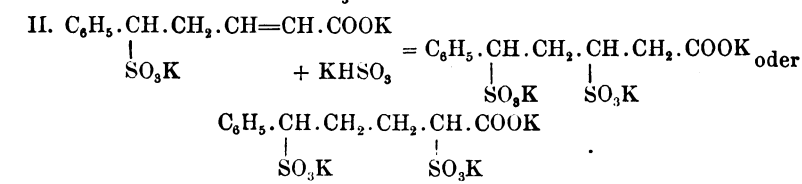
Aber auch die β-Stellung der zweiten Sulfonsäure-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 4038, 4059 (1904).
[2]) Rosenthal, diese Annalen **233**, 16, 37 (1886).
[3]) Andreasch, Monatshefte f. Chemie **6**, 837 (1885).
[4]) Haubner, Monatshefte f. Chemie **12**, 546 (1891).
[5]) Hemilian, diese Annalen **176**, 11 (1875).

Digitized by Google

gruppe ist nicht sicher erwiesen; es wäre wohl möglich, daß in der sauren Lösung Kaliumbisulfit abgespalten würde, dann die Hydrozimtaldehydsulfonsäure sich mit der Malonsäure zu einer ungesättigten Säure kondensierte, welche nun wieder Bisulfit in verschiedener Weise anlagern könnte.





Tatsächlich entsteht die ungesättigte Säure als Nebenprodukt, wenn man freie Malonsäure statt des sauren Kaliummalonats verwendet. Doch ist die Anlagerung der Sulfonsäuregruppe in α-Stellung wenig wahrscheinlich. Nach Rosenthal[1]) verbindet sich acrylsaures Ammon mit Ammoniumbisulfit zu β-sulfonpropionsaurem Ammon, wie überhaupt α,β-ungesättigte Säuren das negative Radikal in β-Stellung anlagern. Ferner geben beide Phenylvalerian-sulfonsäuren, wie erwähnt, mit Kali bei Wasserbadtemperatur Cinnamenylacrylsäure. Enthielte aber eine derselben die eine Sulfonsäuregruppe in α-Stellung, so sollte man eher die Entstehung einer Phenyl-α-oxypentensäure, $C_6H_5.CH{=}CH{-}CH_2{-}CHOH{-}COOK$, erwarten, da die α-Oxy- und α-Halogencarbonsäuren nicht leicht in ungesättigte Säuren übergehen.

Am wahrscheinlichsten ist es also, daß die beiden Phenylpropiondisulfonsäuren dieselbe Struktur besitzen und stereoisomer sind. Da sie nach der oben gegebenen Strukturformel zwei verschiedene asymmetrische Kohlen-

[1]) Rosenthal, diese Annalen **233**, 34 (1886).

Digitized by Google

stoffatome enthalten, sind zwei verschiedene racemische Formen möglich.

Die Kondensation des β-sulfonsäurepropionalschwefligsauren Kalis (aus Acrolein und Bisulfit) mit saurem Kaliummalonat verläuft im wesentlichen analog der des sulfonsäurehydrozimtaldehydschwefligsauren Kalis. Beim Auskochen des Reaktionsproduktes mit Eisessig hinterbleibt ein saures Kalisalz der Valerian-β,δ-disulfonsäure

$$\begin{array}{l} CH_2—CH_2—CH—CH_2—COOH \\ \quad\quad\quad\

Wenn statt des sauren Kaliummalonats freie Malonsäure verwendet wird, entsteht auch hier wahrscheinlich eine ungesättigte Monosulfonsäure, $KO_3S.CH_2—CH_2—CH=CH—COOH$, als Nebenprodukt. Diese wurde zwar nicht in faßbarer Form isoliert, doch reduzierte das Filtrat von dem krystallinischen Kalisalz der Disulfonsäure sodaalkalische Permanganatlösung stark und gab beim Behandeln mit Kaliumbisulfit weitere Mengen von krystallisiertem disulfonsauren Kali.

Die Kondensation von β-sulfonsäurebutanalschwefligsaurem Kali (aus Crotonaldehyd und Bisulfit) mit Malonsäure oder saurem Kaliummalonat geht ebenfalls ähnlich vor sich wie in den beiden beschriebenen Fällen.

$$\begin{array}{l} CH_3.CH—CH_2—CHOH \\ \quad\quad |\quad\quad\quad |\quad\quad\quad

Spaltung analog derjenigen des Anilids der Phenylvaleriandisulfonsäure verliefe. Die Spaltungsprodukte der beiden Anilide sollen noch näher untersucht werden.

δ-Phenyl-$\Delta^{\alpha,\beta}$-pentensäure-δ-sulfonsäure,

$$C_6H_5-\underset{\displaystyle SO_3H}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH=CH-COOH\,.$$

Käuflicher chlorfreier Zimtaldehyd (1 Mol) wurde in eine kochende konzentrierte Lösung von Kaliumbisulfit (2 Mol) eingetragen, die Lösung eingedampft und der Rückstand bei 130° getrocknet. 22,33 g davon ($^6/_{100}$ Mol) wurden mit 6,24 g Malonsäure ($^6/_{100}$ Mol) und 20 g Wasser 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Es entwich reichlich Schwefeldioxyd und schon während des Kochens schieden sich Krystalle ab, die nach dem Erkalten abgesaugt, mit wenig Wasser gedeckt und durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser von beigemengtem Kaliumsulfat befreit wurden. Die Ausbeute betrug 3,8—4,5, im Mittel 4,2 g an rohem und 2,1—2,8, im Mittel 2,4 g, an reinem Salz. Das Salz war in heißem Wasser leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich; es krystallisierte in wasserfreien Nadeln; sodaalkalische Permanganatlösung reduzierte es in der Kälte augenblicklich. Die Analyse ergab die Zusammensetzung des sauren *Kalisalzes der Phenylpentensäuresulfonsäure.*

I. 0,2568 g gaben 0,4235 CO_2 und 0,0908 H_2O.
II. 0,2292 g „ 0,1875 $BaSO_4$.
III. 0,2202 g „ 0,1782 $BaSO_4$.
IV. 0,2570 g „ 0,0760 K_2SO_4.
V. 0,2640 g „ 0,0766 K_2SO_4.
VI. 0,3130 g „ 0,0905 K_2SO_4.

	Ber. für	Gef.					
	$C_{11}H_{11}O_5SK$	I	II	III	IV	V	VI
C	44,90	44,97	—	—	—	—	—
H	3,78	3,95	—	—	—	—	—
S	10,90	—	11,23	11,11	—	—	—
K	13,26	—	—	—	13,28	13,03	12,98

0,3017 g verbrauchten 10,45 ccm $^n/_{10}$-Kalilauge; ber. für 1 Äquivalent 10,28 ccm.

Digitized by Google

Aus der neutralisierten Lösung fällte Chlorcalcium ein wasserfreies *Kalksalz*, welches in der Kälte und in der Hitze etwa gleich schwer löslich war.

0,2175 g gaben 0,0960 $CaSO_4$.
0,2000 g „ 0,0368 $CaSO_4$.

Ber. für $C_{11}H_{10}O_5SCa$		Gef.	
Ca	13,61	13,01	13,18

Das von Kohler[1]) beschriebene Salz der isomeren β-Sulfon-$\Delta^{\gamma,\delta}$-säure enthält 3 Mol. Krystallwasser und ist in heißem Wasser viel leichter löslich als in kaltem.

Das *Bariumsalz* wurde aus der Lösung des neutralen Kalisalzes durch Fällen mit Chlorbarium dargestellt. Es zeigte dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie das Kalksalz.

0,2343 g gaben 0,1383 Ba.

Ber. für $C_{11}H_{10}O_5SBa$		Gef.
Ba	35,04	34,75

Nach Kohler krystallisiert das Salz der isomeren säure zwar auch wasserfrei, ist aber in heißem Wasser viel leichter löslich als in kaltem.

Die *freie Säure* wurde nach Kohlers Angaben dargestellt. Das Bariumsalz wurde mit einem geringen Überschuß von verdünnter Schwefelsäure zerlegt, die überschüssige Schwefelsäure durch Bleicarbonat und das in Lösung gegangene Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt. Beim Eindampfen blieb eine sirupförmige Säure zurück, während Kohler seine Säure als Krystallbrei erhielt, der nach dem Umkrystallisieren bei 76° schmolz.

Ein weiterer Unterschied zeigte sich beim Bromieren. Zwar traten auf Zusatz von Brom zur wäßrigen Lösung der Säure ähnliche Erscheinungen auf, wie sie Kohler beschreibt, indem sich zunächst ein roter Niederschlag bildete, der sich bald in feine, weiße Nadeln verwandelte: während jedoch Kohler angibt, daß sich der Niederschlag in Berührung mit der Flüssigkeit in einigen Stunden wieder auflöste, ging das hier erhaltene *Bromid* auch

[1]) Am. chem. Journ. **31**, 250 (1904); Zentralbl. **1904** I, 1080.

Digitized by Google

bei tagelangem Stehen nicht in Lösung. Es ließ sich aus wäßrigem Alkohol umkrystallisieren und zersetzte sich bei 203—205°. Kohler gibt für sein Bromid keinen Schmelzpunkt an.

Dasselbe Bromid wurde erhalten, wenn statt der freien Säure die wäßrige Lösung des Kalisalzes mit Brom behandelt wurde.

1,0 g Kalisalz gaben 1,05 g rohes und 0,98 g umkrystallisiertes Bromid.
3,0 g „ „ 3,1 g „ „ 2,7 g „ „

Das Brom wurde bei Analyse III durch Lösen der Substanz in heißem Ammoniak und Fällen der angesäuerten Lösung mit Silbernitrat, bei Analyse IV nach Aufschluß mit Salpeter und Soda im Platintiegel bestimmt.

I. 0,2155 g gaben 0,3104 CO_2 und 0,0660 H_2O.
II. 0,2095 g „ 0,1425 $BaSO_4$.
III. 0,2209 g „ 0,1225 AgBr.
IV. 0,2322 g „ 0,1302 AgBr.

	Ber. für	Gef.			
	$C_{11}H_{11}O_5SBr$	I	II	III	IV
C	39,30	39,28	—	—	—
H	3,28	3,42	—	—	—
S	9,55	—	9,34	—	—
Br	23,88	—	—	23,60	23,86

Die Säure ist also durch Anlagerung von Brom und Abspaltung von Bromwasserstoff aus der ungesättigten Pentensäuresulfonsäure entstanden und man könnte geneigt sein, ihr die Konstitutionsformel $C_6H_5.CHSO_3H—CH_2—CH=CBr.COOH$ einer Phenylsulfonsäuremonobrompentensäure zuzuerteilen.

Kohler fand für sein Bromid dieselbe Zusammensetzung; es verbrauchte in der Kälte ein, in der Wärme zwei Äquivalente Alkali zur Neutralisation. Um dies und die Schwerlöslichkeit in Wasser zu erklären, nimmt er die Bildung eines Sulfonringes an. Das hier erhaltene Bromid neutralisiert schon in der Kälte zwei, in der Wärme unter Austritt von Brom drei Äquivalente Alkali.

0,1993 g verbrauchten in der Kälte 11,70 ccm $^n/_{10}$-Lauge.
0,2000 g „ „ „ Wärme 17,20 ccm $^n/_{10}$-Lauge.
Ber. für 2 Äquivalente 11,94, für 3 Äquivalente 17,92 ccm.

Digitized by Google

In Natriumcarbonatlösung löst sich das Bromid nur langsam und merkwürdigerweise ohne merkliche Kohlensäureentwicklung. Die sodaalkalische Lösung reduziert Permanganat in der Kälte sofort. Für dies Verhalten gibt die obige Formel auch bei Annahme eines Sulfonringes keine befriedigende Erklärung.

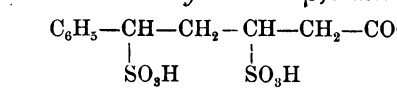
Kohler erhielt die Ester seiner bromierten Säure durch Erwärmen mit den Alkoholen und einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade. Der Methylester, Schmelzp. 148°, hatte die Zusammensetzung $C_{12}H_{13}O_5SBr$, der Äthylester, Schmelzp. 121°, $C_{13}H_{15}O_5SBr$. Es war also nur eine Säuregruppe, jedenfalls das Carboxyl, verestert. Genau so verhielt sich die hier beschriebene Säure. Die *Ester* krystallisierten beim Erkalten in glänzenden Blättchen aus. Sie hatten dieselbe Zusammensetzung, aber andere Schmelzpunkte als Kohlers Ester. Die Ester sind in Sodalösung unlöslich. Aus je 1 g Säure wurden erhalten: 0,81 und 0,90 g Methylester, Schmelzp. 165—166°, und 0,75 und 0,78 g Äthylester, Schmelzp. 162—163,5°.

Analyse des Äthylesters.

0,2004 g gaben 0,3134 CO_2 und 0,0780 H_2O.
0,2070 g „ 0,1070 AgBr.

	Ber. für $C_{13}H_{15}O_5SBr$	Gef.
C	42,97	42,65
H	4,13	4,19
Br	22,04	21,99

Die beiden δ-Phenylvalerian-β,δ-disulfonsäuren.



Die Hauptprodukte der Kondensation von sulfonsäurehydrozimtaldehydschwefligsaurem Kali mit Malonsäure waren im Filtrat vom Kalisalz der ungesättigten Monosulfonsäure enthalten. Dieses wurde zur Trockne verdampft und einige Stunden auf 150° erhitzt. Es blähte sich unter Kohlensäureentwicklung stark auf und hinterblieb als klebrige, stark hygroskopische Masse. Nach

Digitized by Google

Lösen in Wasser und Eindampfen bis zur Hautbildung krystallisierte bei längerem Stehen ein Salz heraus, das sich durch Absaugen von der zähen Mutterlauge trennen und durch zweimaliges Umkrystallisieren aus wenig Wasser reinigen ließ. Die Verluste waren wegen der Leichtlöslichkeit des Salzes sehr bedeutend; aus 20 g Rohprodukt wurden nur 2,24 g reines Salz und aus den Laugen noch 2,4 und 1,4 g unreinere Krystallisationen erhalten.

Das gereinigte Salz reduzierte sodaalkalische Permanganatlösung auch in der Wärme nicht; es enthielt eine Spur Sulfat. Zur Analyse wurde es bei 150° getrocknet.

I. 0,2011 g gaben 0,2225 CO_2 und 0,0545 H_2O.
II. 0,2265 g „ 0,2485 $BaSO_4$
III. 0,2116 g „ 0,1014 K_2SO_4.

	Ber. für $C_{22}H_{23}O_{16}S_4K_5$	Gef.
C	30,48	30,17
H	2,68	3,02
S	14,78	15,06
K	22,42	22,16

0,2740 g neutralisierten 2,98 ccm $^n/_{10}$-Kalilauge; aus obiger Formel berechnet für 1 Äquivalent 3,16 ccm.

Nach der Analyse liegt also ein *Doppelsalz* von je 1 Mol. des neutralen und des einfach sauren Salzes vor.

$$C_{11}H_{11}O_8S_2K_3 + C_{11}H_{12}O_8S_2K_2 = C_{22}H_{23}O_{16}S_4K_5.$$

Die etwas ungewöhnliche Zusammensetzung könnte Zweifel an der Einheitlichkeit des Salzes erregen; da jedoch auch ein analog zusammengesetztes Doppelsalz der Valeriandisulfonsäure gefunden wurde, erscheinen diese Zweifel unbegründet.

Ein anders zusammengesetztes Salz derselben Säure wurde beim Behandeln des auf 150° erhitzten Kondensationsproduktes mit Eisessig erhalten. Die Masse löste sich darin bis auf etwas beigemengtes Sulfat sehr leicht auf. Die filtrierte Lösung schied bei längerem Stehen, schneller bei 40—50°, ein feinkrystallinisches Salz aus

Digitized by Google

das abgesaugt und mit Eisessig gedeckt wurde. Die Eisessiglösung hinterließ beim Eindampfen das sirupförmige Salz der isomeren Säure.

Aus je 22,3 g Zimtaldehydkaliumbisulfit wurden 15,9 bis 18,3, im Mittel 17,2 g rohes Kondensationsprodukt und daraus 5,7 bis 6,0, im Mittel 5,9 g krystallisiertes und 12,1 bis 14,6, im Mittel 12,9 g sirupförmiges Kalisalz erhalten.

Bei einem Versuch mit saurem Kaliummalonat statt freier Malonsäure wurden 22.9 g Rohprodukt und daraus 5,3 g krystallisiertes und 16,5 g sirupförmiges Kalisalz gewonnen.

Zur Reinigung wurde das krystallisierte Salz zweimal mit Eisessig ausgekocht, wobei nur geringe Verluste eintraten. Auf Zusatz von wenig Wasser löste es sich in heißem Eisessig leichter auf und krystallisierte beim Stehen in sehr feinen zu Drusen vereinigten Nädelchen.

Das sulfatfreie Salz enthielt stets etwas Essigsäure mechanisch oder als Krystallbestandteil eingeschlossen, die erst durch längeres Erhitzen auf 150° vollständig ausgetrieben wurde. Aus dem Gewichtsverlust konnte die Essigsäure nicht bestimmt werden, da gleichzeitig Wasser entwich. Das bei 150° getrocknete Salz nahm an der Luft und sogar über Chlorcalcium an Gewicht zu. Die Analyse ergab die Zusammensetzung des einfach sauren Salzes der *Phenylvaleriandisulfonsäure.*

I. 0,2063 g gaben 0,2384 CO_2 und 0,0593 H_2O.
II. 0,2725 g „ 0,3080 $BaSO_4$.
III. 0,2505 g „ 0,2835 $BaSO_4$.
IV. 0,3691 g „ 0,1568 K_2SO_4.
V. 0,2990 g „ 0,1255 K_2SO_4.

	Ber. für	Gef.				
	$C_{11}H_{12}O_8S_2K_2$	I	II	III	IV	V
C	31,88	31,52	—	—	—	—
H	2,94	3,21	—	—	—	—
S	15,46	—	15,52	15,54	—	—
K	18,84	—	—	—	19,08	18,85

0,4775 g verbrauchten 11,35 ccm $^n/_{10}$-Kali;
ber. für 1 Äquivalent 11,53 ccm.

Digitized by Google

Die Kalischmelze des Salzes nach der weiter unten (Seite 66) gegebenen Vorschrift lieferte Cinnamenylacrylsäure, und zwar aus 4 g 0,35 g oder 20,8 % der berechneten 1,68 g. Wahrscheinlich verläuft die Spaltung nach verschiedenen Richtungen, ähnlich derjenigen der Oxyadipinsulfonsäure, die neben Muconsäure hauptsächlich Bernsteinsäure ergibt[1]), doch konnte das andere Spaltungsprodukt nicht aufgefunden werden.

Aus den Mutterlaugen des eben beschriebenen Kalisalzes wurde dasjenige der isomeren Säure nach mehrmaligem Eindampfen mit Wasser behufs Vertreibung der Essigsäure als dicker Sirup erhalten, der zu einem braun gefärbten Lack erhärtete und nach der Art der Darstellung noch etwas Kaliumacetat enthalten mußte. In Wasser löste es sich sehr leicht, Alkohol schied ein öliges Produkt ab; Fällungen der sauren oder neutralisierten Lösungen mit Metallsalzen wurden nicht erhalten.

In der Kalischmelze gaben 5 g 0,60 g Cinnamenylacrylsäure oder 28,6 % der unter der Voraussetzung berechneten 2,10 g, daß das einfach saure Kalisalz vorläge.

Verschiedene Abänderungen der Versuchsbedingungen bei der Darstellung der Phenylvaleriandisulfonsäuren führten nicht zu wesentlich anderen Ergebnissen, bei Verwendung von saurem Kaliummalonat statt freier Malonsäure trat keine Abspaltung von Schwefeldioxyd ein und die Bildung der Phenylsulfonsäurepentensäure unterblieb. Ersatz der Kalium- durch die Natriumverbindungen erwies sich als unzweckmäßig, da die Natronsalze sich leicht in Eisessig lösten und nicht krystallisierten.

Zur Darstellung der freien Phenylvaleriandisulfonsäuren wurden die Salze in möglichst wenig Wasser gelöst und die bis zur Hautbildung eingedampften Lösungen mit konzentrierter Salzsäure versetzt. Das ausfallende Chlorkalium wurde mit konzentrierter Salzsäure

---

[1]) Diese Annalen **394**, 242 (1912).

Digitized by Google

und dann mit Alkohol und Äther gewaschen. Es enthielt nur Spuren von organischer Substanz. Beim Eindampfen der Lösungen hinterblieben die Säuren als dicke Sirupe, die stets noch etwas Kalium enthielten, wahrscheinlich als sulfonsaures Salz, da die Präparate chlorfrei waren. Zur Krystallisation konnten sie nicht gebracht werden, mit Alkohol und Äther entstanden amorphe schmierige Fällungen, Ester konnte nicht gewonnen werden. Die aus dem krystallisierten Kalisalz gewonnene Säure war schwach braun gefärbt, sie gab ein bei 240—242° schmelzendes Anilinsalz der Anilidosäure; die aus dem sirupförmigen Kalisalz erhaltene tief dunkelbraune Säure gab ein bei 280° schmelzendes Anilinderivat.

Anilinsalze der beiden Phenylvaleriandisulfonsäuremonoanilide,

$$C_6H_5-CH(SO_3NH_3C_6H_5)-CH_2-CH(SO_3NH_3C_6H_5)-CH_2-CONHC_6H_5.$$

Zur Darstellung der Anilide wurden die rohen Säuren mit der 5- bis 6fachen Menge Anilin auf freier Flamme gekocht, bis sich nach halbstündigem Erhitzen Krystalle abschieden. Der nach längerem Stehen gebildete Krystallbrei ließ sich schwer absaugen, er wurde so lange mit Anilin gedeckt, bis er rein weiß erschien und dann das anhaftende Anilin durch Digerieren mit Äther oder Benzol entfernt.

Von dem krystallisierten Kalisalz $C_{11}H_{12}O_8S_2K_2$ gaben

1,84 g	2,50 g	Anilinsalz	= 76,7%	im Mittel 72,7% der berechneten Ausbeute.
4,28 g	5,28 g	„	= 68,6%	

Von dem sirupförmigen Kalisalz gaben

4,15 g	3,05 g	Anilinsalz	= 41,5%	im Mittel 40,4%
11,10 g	8,15 g	„	= 41,5%	
12,55 g	8,48 g	„	= 38,2%	
5,30 g	3,74 g	„	= 39,9%	

der unter der Voraussetzung berechneten Ausbeuten, daß das Kalisalz dieselbe Zusammensetzung besäße wie das krystallisierte.

Digitized by Google

a) *Das Anilinsalz aus dem krystallisierten Kalisalz* löste sich in Wasser sehr schwer; durch mehrfaches Umlösen aus heißem 50prozentigen Alkohol wurde es in Form von aschefreien, glänzenden quadratischen Blättchen erhalten, die bei 240—242° unter Zersetzung schmolzen.

I. 0,2123 g gaben 0,4444 CO_2 und 0,1068 H_2O.
II. 0,2013 g „ 0,4207 CO_2 „ 0,1025 H_2O.
III. 0,2050 g „ 0,4285 CO_2.
IV. 0,2590 g „ 15,60 ccm feuchtes Stickgas bei 15,5° und 742 mm Druck.
V. 0,2218 g „ 0,1731 $BaSO_4$.
VI. 0,2008 g „ 0,1535 $BaSO_4$.
VII. 0,2100 g „ 0,1585 $BaSO_4$.

	Ber. für	Gef.						
	$C_{29}H_{33}N_3O_7S_2$	I	II	III	IV	V	VI	VII
C	58,10	57,09	57,00	57,01	—	—	—	—
H	5.56	5,62	5,69	—	—	—	—	—
N	7,01	—	—	—	6,96	—	—	—
S	10,68	—	—	—	—	10,72	10,50	10,37

Der Grund, weshalb der Kohlenstoff um 1 Proz. zu niedrig gefunden wurde, ließ sich nicht ermitteln. Die nach Messinger auf nassem Wege ausgeführte Analyse III ergab dieselben Werte.

0,2006 g neutralis. 6,63 ccm $^n/_{10}$-Alkali; ber. für 2 Äquival. 6,70 ccm.
0,2062 g „ 6,77 „ „ „ „ „ 6,88 „
0,2003 g „ 6,60 „ „ „ „ „ 6,68 „
0,3000 g „ 9,80 „ „ „ „ „ 10,02 „

Bei längerem Stehen und beim Erhitzen wurden die neutralisierten Lösungen langsam wieder sauer. Hieraus und aus den Analysen ergibt sich, daß zwei Anilinreste salzartig, der dritte als Anilid gebunden ist. Bestätigt werde dies durch Anilinbestimmungen nach Lucas[1]).

0,3000 g wurden mit Kalilauge neutralisiert, das Anilin vollständig ausgeäthert und die ätherische Lösung mit verdünnter Salzsäure ausgezogen. Die salzsaure Lösung wurde in einer Platinschale stark eingeengt und im Exsiccator über Natronkalk bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es hinterblieben 0,1203 g salzsaures

[1]) Chem. Zentralblatt 1913 II, 1084.

Digitized by Google

Anilin, entsprechend 28,80 Proz. Anilin; ber. für 2 Mol. 31,05 Proz. Zur Bestimmung der dritten als Anilid gebundenen Molekel Anilin wurde die ausgeätherte Lösung angesäuert, stark eingeengt und durch zweistündiges Kochen mit 20prozentiger Salzsäure verseift. Dann wurde die Salzsäure abgedampft, die Lösung alkalisch gemacht und das Anilin wie oben bestimmt. Erhalten wurden 0,0605 g salzsaures Anilin, entsprechend 14,48 Proz. Anilin; ber. für 1 Mol. Anilin 15,52 Proz.

In einer anderen Probe wurde nach der Verseifung mit Salzsäure das gesammte Anilin bestimmt.

0,6000 g gaben 0,3580 g salzsaures Anilin, entsprechend 42,85 Proz. Anilin; ber. für 3 Mol. 46,57 Proz.

b) *Das Anilinsalz aus dem sirupförmigen Kalisalz* ist im Gegensatz zu dem Isomeren in heißem Wasser, dem einige Tropfen Alkohol zugesetzt sind, leicht löslich und krystallisiert beim Erkalten fast vollständig in sehr feinen Nädelchen wieder aus. Es schmilzt unter Zersetzung bei 278—281°.

I. 0,2018 g gaben 0,4323 CO_2 und 0,1025 H_2O.
II. 0,1952 g „ 0,4172 CO_2 „ 0,0980 H_2O.
III. 0,2222 g „ 13,30 ccm feuchtes Stickgas bei 14,3° und 762 mm Druck.
IV. 0,2094 g „ 0,1570 $BaSO_4$.
V. 0,2018 g „ 0,1565 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{29}H_{33}N_3O_7S_2$	Gef. I	II	III	IV	V
C	58,10	58,42	58,28	—	—	—
H	5,56	5,68	5,61	—	—	—
N	7,01	—	—	7,13	—	—
S	10,68	—	—	—	10,30	10,65

0,2775 g verbr. 9,15 ccm $^n/_{10}$-Lauge; ber. f. 2 Äquiv. Alkali 9,28 ccm.
0,2585 g „ 8,85 „ „ „ „ „ „ 8,64 „
0,9200 g „ 20,45 „ „ „ „ „ „ 20,75 „

Die Anilinbestimmungen wurden wie oben ausgeführt.

0,6200 g gaben nach der Neutralisation 0,2545 g salzsaures Anilin, entsprechend 29,46 Proz. Anilin; ber. für 2 Mol. 31,05 Proz., und nach der Verseifung mit Salzsäure noch 0,1240 g salzsaures Anilin, entsprechend 14,45 Proz. Anilin; ber. für 1 Mol. 15,52 Proz.

0,7100 g gaben nach der Verseifung mit Salzsäure 0,4540 g salzsaures Anilin, entsprechend 45,92 Proz. Anilin; ber für 3 Mol. 46,57 Proz.

Digitized by Google

Zur Überführung in Cinnamenylacrylsäure wurden die Anilide durch zweistündiges Kochen mit 20prozentiger Salzsäure verseift und der Rückstand der eingedampften Lösungen in der S. 66 beschriebenen Weise mit Kali auf dem Wasserbade verschmolzen.

2,50 g Anilinsalz, Schmelzp. 240°, gaben 0,40 Cinnamenylacrylsäure, Schmelzp. 157-160°
0,60 g „ „ „ 0,10 „ „
0,71 g „ Schmelzp. 280° „ 0,17 „ „
0,62 g „ „ „ 0,12 „ „

Die Cinnamenylsäure schmolz nach dem Umkrystallisieren bei 163—164°.

Verbindung C_9H_8O: Wurden die Anilide ohne vorherige Verseifung durch Salzsäure mit Kali verschmolzen, so bildete sich nach kurzer Zeit eine Schmiere, die beim Umrühren körnig wurde und sich von der Lauge sonderte. Nach mehrstündigem Erhitzen wurde die Schmelze mit Wasser verdünnt, das ungelöste Produkt abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Das Filtrat gab beim Ansäuern keine Cinnamenylacrylsäure. Aus beiden Aniliden wurde dieselbe Substanz erhalten. Sie krystallisierte nach mehrmaligem Umlösen aus heißem 90prozentigen Aceton in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 188° und erwies sich als frei von Schwefel und Stickstoff. Das Anilid vom Schmelzp. 240° gab 32—44 Proz., im Mittel 38 Proz. an roher und 14—28 Proz., im Mittel 22 Proz. an reiner Substanz, das Anilid vom Schmelzp. 280° 40—47 Proz., im Mittel 44 Proz. an roher und 27—31 Proz., im Mittel 29 Proz. an reiner Substanz.

I. 0,1827 g gaben 0,5482 CO_2 und 0,1007 H_2O.
II. 0,1920 g „ 0,5752 CO_2 „ 0,1044 H_2O.

	Ber. für C_9H_8O	Gef. I	Gef. II
C	81,80	81,83	81,71
H	6,06	6,16	6,08

Cinnamenylacrylsäure aus dem rohen Kondensationsprodukt.

Die Ausbeute an Cinnamenylacrylsäure aus den isolierten Kalisalzen der Phenylvaleriandisulfonsäuren be-

Digitized by Google

trug, wie oben berichtet, nur 20—30 Proz. der berechneten. Dieselben Ausbeuten wurden auch aus dem rohen Kondensationsprodukt erhalten, trotz mehrfacher Abänderung der Versuchsbedingungen. Am besten bewährte sich folgendes Verfahren.

Das rohe auf 150° erhitzte Kondensationsprodukt wurde mit wenig Wasser zu einem dicken Brei angerührt, die doppelte Menge grobzerriebenes Kali und etwas Wasser hinzugesetzt und das Kali unter Umrühren zuletzt auf dem Wasserbade in Lösung gebracht. Die Schmelze färbte sich zunächst gelb bis braun und wurde dünnflüssig, später erstarrte sie zu einem zähen Brei und wurde dann noch 3 bis 4 Stunden auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde sie mit wenig Wasser verrieben; das in der starken Kalilauge schwer lösliche cinnamenylacrylsaure Kali ließ sich dann durch scharfes Absaugen vom überschüssigen Kali und Kaliumsulfit trennen. Der Rückstand wurde in warmem Wasser gelöst und aus der erkalteten Lösung die Cinnamenylacrylsäure durch Salzsäure in gelblichen Flocken gefällt. Das Filtrat vom cinnamenylacrylsauren Kali gab beim Ansäuren nur noch wenig Cinnamenylacrylsäure. Aus je 7,4 g sulfonsäurehydrozimtaldehydschwefligsaurem Kali und 2,9 g saurem Kaliummalonat wurden 0,85, 1,13 und 0,97 g ziemlich reine Cinnamenylacrylsäure erhalten, oder 24,5, 31,7 und 27,9 Proz. der berechneten Ausbeute. Die Säure schmolz nach dem Umkrystallisieren aus 6 Tln. Benzol und 1 Tl. Petroläther bei 165—166° in Übereinstimmung mit den Literaturangaben. Zur weiteren Identifizierung wurde das *Tetrabromid* nach den Angaben von Hinrichsen und Triepel[1]) dargestellt.

2,5 g reine Cinnamenylacrylsäure wurden in Chloroform gelöst und langsam unter Kühlung 14,5 ccm einer Lösung von 10 g Brom in 100 g Chloroform zugesetzt. das Bromid schied sich sofort feinkrystallinisch aus.

[1]) Diese Annalen **336**, 221 (1904).

Digitized by Google

Die Ausbeute betrug 3,1 g oder 44,7 Proz. der berechneten, beim Verdunsten des Chloroforms hinterblieb nur eine schmierige Masse. Der Schmelzpunkt des rohen Bromids lag bei 242—245° und stieg nach dem Umlösen aus Eisessig auf 248—250°. Hinrichsen und Triepel fanden 245°, über die Ausbeuten geben sie nichts an.

β,δ-Valeriandisulfonsäure.

Acrolein wurde durch Destillation von reinem Glycerin, spez. Gew. 1,260, mit Kaliumbisulfat dargestellt. Zur Verwendung kam das einmal destillierte Rohprodukt. Das mit Chlorcalcium getrocknete Produkt war einige Tage haltbar, während eine nicht getrocknete Probe sich über Nacht in eine Gallerte verwandelte. Zur Darstellung der Bisulfitverbindung wurde das Acrolein (1 Mol) in eine mit Eis gekühlte Lösung von käuflichem Kaliumbisulfit (2 Mol) unter Umschütteln eingetragen, die Lösung stark eingeengt, von ausgeschiedenem Kaliumsulfat abgesaugt und völlig eingedampft. Verwendet wurde die rohe bei 150° getrocknete Substanz, die sich als recht rein erwies. Sie enthielt 26,28 Proz. K und 21,53 Proz. S. Ber. für $C_5H_6O_7S_2K_2$ 26,35 Proz. K und 21,62 Proz. S.

29,6 g ($^1/_{10}$ Mol) der Bisulfitverbindung wurden mit 10,4 g Malonsäure oder 14,2 g saurem Kaliummalonat ($^1/_{10}$ Mol) und 40 g Wasser 2 Stunden am Steigrohr gekocht. Bei Anwendung von freier Malonsäure entwich reichlich Schwefeldioxyd, bei Anwendung von saurem Kaliummalonat nur sehr wenig. Die Lösung wurde auf dem Wasserbade zu einem klebrigen Krystallbrei eingedampft und dieser mehrere Stunden auf 150° erhitzt. Dabei blähte er sich unter Abspaltung von Kohlensäure zu einer schaumigen weichen Masse auf, die begierig Feuchtigkeit anzog und sich äußerst leicht in Wasser löste. Die Lösung ließ sich nicht so zur Krystallisation bringen, daß die Krystalle von der zähen Mutterlauge getrennt werden konnten; auch Behandlung mit Alkohol,

Digitized by Google

worin die Substanz unlöslich ist, oder wäßrigem Alkohol führte nicht zum Ziel. Mit Metallsalzen gab die konzentrierte wäßrige Lösung keine Fällungen.

Bei 5 bis 10 Minuten fortgesetztem Kochen des Rohproduktes mit 3 bis 4 Teilen Eisessig ging etwa die Hälfte in Lösung, während der Rest als feinkrystallinisches Pulver zurückblieb. War bei der Kondensation saures Malonat verwendet, so konnte durch Eindampfen der Eisessiglösung und Auskochen mit Eisessig noch etwa ein Viertel des Rohproduktes in krystallinischer Form gewonnen werden und bei Wiederholung des Verfahrens weitere kleinere Mengen, so daß schließlich nur $^1/_6$ bis $^1/_8$ als nicht krystallisierter Sirup übrig blieb, der wahrscheinlich das Kalisalz einer isomeren Valeriandisulfonsäure enthielt.

Bei Anwendung von freier Malonsäure dagegen schied sich bei gleicher Verarbeitung der Mutterlaugen von der ersten Krystallisation kein krystallisiertes Salz mehr aus. Doch konnte noch mehr davon gewonnen werden, wenn der Sirup mit Kaliumbisulfitlösung versetzt und der Eindampfrückstand mit Eisessig behandelt wurde. Dies und das Auftreten von Schwefeldioxyd bei der Kondensation deutet darauf hin, daß die Malonsäure das Acroleinkaliumbisulfit teilweise zersetzt und sich dann, wie im Falle der Phenylverbindung (S. 55), Monosulfonsäurepentensäure bildet, welche durch Anlagerung von Kaliumbisulfit in die Valeriandisulfonsäure übergeht. Dafür spricht auch, daß das sirupförmige Kalisalz sodaalkalische Permanganatlösung bedeutend stärker reduziert als das aus saurem Kaliummalonat gewonnene, nur schwach reduzierende.

Das krystallinische Kalisalz wurde durch erneutes Auskochen mit Eisessig weiter gereinigt. Dabei ging jedoch nur wenig in Lösung, und nach zweimaligem Auskochen blieb der Kaligehalt unverändert. Das Salz reduzierte allerdings noch schwach sodaalkalische Permanganatlösung (0,2 g entfärbten 0,5 ccm $^n/_{10}$-$KMnO_4$), auch

Digitized by Google

enthielt es Sulfat. Da aber eine andere Reinigung nicht möglich war, wurden die vorliegenden Präparate analysiert. Der Gehalt an Kaliumsulfat wurde durch Bestimmung der Schwefelsäure ermittelt und bei den Analysen in Rechnung gestellt.

Präparat A. 0,3090 g gaben 0,0235 $BaSO_4$ entspr. 5,68 Proz. K_2SO_4.
0,3158 g „ 0,0230 $BaSO_4$ „ 5,44 „ K_2SO_4.
Präparat B. 0,3808 g „ 0,0383 $BaSO_4$ „ 6,98 „ K_2SO_4.

Zu den Analysen III, IX, X diente Präparat B, zu den übrigen A; die korrigierten Werte sind in Klammern neben den direkt gefundenen aufgeführt.

I. 0,2696 g (0,2546) gaben 0,1583 CO_2 und 0,0583 H_2O.
II. 0,2594 g (0,2450) „ 0,1495 CO_2 „ 0,0533 H_2O.
III. 0,2058 g (0,1904) „ 0,2700 (0,2507) $BaSO_4$.
IV. 0,2015 g (0,1903) „ 0,2644 (0,2493) $BaSO_4$.
V. 0,2045 g (0,1934) „ 0,2705 (0,2552) $BaSO_4$.
VI. 0,2124 g (0,2006) „ 0,2786 (0,2626) $BaSO_4$.
VII. 0,2626 g (0,2480) „ 0,1655 (0,1509) K_2SO_4.
VIII. 0,2533 g (0,2392) „ 0,1592 (0,1450) K_2SO_4.
IX. 0,3042 g (0,2829) „ 0,1925 (0,1712) K_2SO_4.
X. 0,3062 g (0,2849) „ 0,1935 (0,1721) K_2SO_4.

Ber. für $C_{10}H_{15}O_{16}S_4K_5$		Gef.								
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
C	16,78	16,95	16,64	—	—	—	—	—	—	—	—
H	2,12	2,56	2,53	—	—	—	—	—	—	—	—
S	17,92	—	—	18,08	17,95	18,17	17,97	—	—	—	—
K	27,38	—	—	—	—	—	—	27,32	27,24	27,18	27,13

Das Salz ist also analog dem früher beschriebenen der Phenylvaleriandisulfonsäure aus je 1 Mol. des neutralen und des einfach sauren Salzes zusammengesetzt.

$$C_5H_7O_8S_2K_3 + C_5H_8O_8S_2K_2 = C_{10}H_{15}O_{16}S_4K_5.$$

Dafür spricht auch das Ergebnis der Titration von Präparat A. 0,3820 g (0,3607) verbrauchten 4,82 ccm $^n/_{10}$-Lauge; ber. für 1 Äquivalent auf $C_{10}H_{15}O_{16}S_4K_5$ 5,04 ccm.

Das gereinigte Salz ist weiß, feinkrystallinisch und kaum hygroskopisch. Fällungen der sauren oder neutralisierten Lösungen mit Metallsalzen wurden nicht beobachtet.

Digitized by Google

Versuche, ein analog zusammengesetztes Natronsalz durch Verwendung der entsprechenden Natriumverbindungen bei der Kondensation zu erhalten, führten nicht zum Ziel. Das Produkt gab zwar in der Kalischmelze Vinylacrylsäure, doch wurden beim Auskochen mit Eisessig bei mehreren Versuchen Salze von verschiedenem Natriumgehalt erhalten.

Die *freie Valeriandisulfonsäure* wurde genau wie die Phenylverbindung durch Zersetzung des Kalisalzes mit konz. Salzsäure als zäher brauner, außerordentlich hygroskopischer Sirup gewonnen, der stets Kaliumsulfat, wahrscheinlich auch noch sulfonsaures Salz enthielt. Die Kalischmelze gab Vinylacrylsäure. In absolutem Alkohol war die Säure unlöslich, beim Kochen damit in Gegenwart von Chlorwasserstoff oder Schwefelsäure entstand kein Ester.

δ-Sulfonchlorid-$\Delta^{\alpha,\beta}$-pentensäure?

Bei den Versuchen, das Chlorid der Valeriandisulfonsäure darzustellen, bildete sich sowohl aus dem krystallinischen wie aus dem sirupförmigen Kalisalz in ziemlich geringer Menge eine bei 136° schmelzende Verbindung $C_5H_7O_4SCl$, wahrscheinlich nach folgender Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_2{-}CH_2{-}CH{-}CH_2COOK \\ \quad\;|\qquad\;|\qquad\quad +3PCl_5 = \\ SO_3K\quad SO_3K \end{array} \begin{array}{l} CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}COCl \\ \quad\;|\qquad\qquad +3PCl_3O + SO_2 \\ SO_2Cl\qquad\qquad +3KCl + HCl \end{array}$$

$$SO_2Cl{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH.COCl \rightarrow SO_2Cl{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}COOH.$$

Mit dieser Formel stehen die Eigenschaften in Einklang; doch wäre auch die Formel

$$CH_2{=}CH{-}CHSO_2Cl{-}CH_2COOH$$

möglich.

Das scharf getrocknete Kalisalz wurde mit der berechneten Menge oder einem Überschuß von Phosphorpentachlorid verrieben und in einem Kolben mit Rückflußkühler unter Chlorcalciumverschluß auf dem Wasserbade erhitzt. Das Gemich verflüssigte sich unter starker

Digitized by Google

Chlorwasserstoffentwicklung. Nach Beendigung der Reaktion wurde es entweder auf Eis gegossen und das abgeschiedene Öl nach Zersetzung der Phosphorchloride in Äther aufgenommen oder es wurde das Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbade bei 20 mm Druck abdestilliert und der Rückstand mit trockenem Äther extrahiert. In allen Fällen hinterließ die getrocknete ätherische Lösung ein stark phosphorhaltiges Öl, aus dem ein faßbares Amid, Anilid oder ein Ester nicht gewonnen werden konnte.

100 Teile Kalisalz gaben 34—42, im Mittel 36 Teile Öl. Bei Stehen an der Luft oder im Exsiccator schieden sich daraus 7—11, im Mittel 8 Teile fester Substanz in feinen Blättchen aus, die sich aus Benzol umkrystallisieren ließen und dann bei 135—137° schmolzen.

Das Chlor konnte durch Lösen der Substanz in Ammoniak und Fällen mit Silbernitrat quantitativ bestimmt werden. In kaltem Wasser ist der Körper unlöslich; er löst sich in Sodalösung unter Kohlensäureentwicklung, die Lösung reduziert Permanganat augenblicklich in der Kälte. Er neutralisiert 3 Äquiv. Alkali unter Bildung von Alkalichlorid.

I. 0,1900 g gaben 0,2202 CO_2 und 0,0700 H_2O.
II. 0,1943 g „ 0,2233 CO_2 „ 0,0717 H_2O.
III. 0,2020 g „ 0,2308 $BaSO_4$.
IV. 0,2015 g „ 0,2367 $BaSO_4$.
V. 0,1867 g „ 0,1325 AgCl.
VI. 0,1956 g „ 0,1381 AgCl.

	Ber. für	Gef.					
	$C_5H_7O_4SCl$	I	II	III	IV	V	VI
C	30,23	31,61	31,35	—	—	—	—
H	3,53	4,12	4,07	—	—	—	—
S	16,12	—	—	15,70	16,11	—	—
Cl	17,88	—	—	—	—	17,55	17,49

Wenngleich der Kohlenstoffgehalt (und auch der Wasserstoffgehalt) aus nicht zu ermittelnden Gründen zu hoch gefunden wurde, läßt sich doch eine andere annehmbare Formel nicht aufstellen.

Digitized by Google

0,1735 g verbrauchten zur Neutralisation 26,66 ccm $^n/_{10}$-Lauge; ber. für 3 Äquiv. 26,22 ccm.
0,1741 g verbrauchten zur Neutralisation 26,20 ccm $^n/_{10}$-Lauge; ber. für 3 Äquiv. 26,31 ccm.

Das Anilinsalz des Monoanilids der Valeriandisulfonsäure,

$$\begin{array}{l} CH_2—CH_2—CH—CH_2—CONHC_6H_5 \\ \quad\quad\quad\

Die Bestimmungen des salzartig und als Anilid gebundenen Anilins wurden ebenso ausgeführt, wie bei der Phenylverbindung (S. 63).

0,7950 g gaben nach dem Neutralisieren 0,3850 g salzsaures Anilin, entsprechend 34,77 Proz. Anilin und nach dem Verseifen mit 20prozentiger Salzsäure noch 0,1865 g salzsaures Anilin, entsprechend 16,85 Proz. Anilin. Ber. für 2 Mol. 35,57 Proz., für 1 Mol. 17,78 Proz.

Die Kalischmelze des Anilids gab keine Vinylacrylsäure, auch entstand keine dem Körper C_9H_8O, welcher aus der Phenylverbindung erhalten wurde, analoge Verbindung, sondern nur eine geringe Menge klebriger Substanz. Wurde das Anilid aber zunächst mit Salzsäure verseift und dann mit Kali verschmolzen, so bildete sich Vinylacrylsäure.

Die Säure, welche aus dem sirupförmigen Kalisalz erhalten war, gab beim Kochen mit Anilin keine krystallisierte Verbindung. Sie löste sich nur zum geringen Teil auf und hinterblieb größtenteils als klebrige Masse. Aus der Anilinlösung schied sich nichts aus.

Vinylacrylsäure.

Das gereinigte Kalisalz der Valeriandisulfonsäure wurde mit Kali nach der oben (S. 66) gegebenen Vorschrift auf dem Wasserbade verschmolzen. Die Schmelze wurde in Wasser gelöst und unter Kühlung durch Eis mit Salzsäure angesäuert. Unter reichlicher Entwicklung von schwefliger Säure schied sich ein Teil der Vinylacrylsäure aus. Die Lösung wurde ohne vorherige Entfernung des Niederschlages erschöpfend ausgeäthert, wobei eine verharzte Masse, wahrscheinlich ein Polymerisationsprodukt der Säure[1]), zurückblieb. Aus der mit Chlorcalcium getrockneten Lösung wurde der Äther größtenteils abdestilliert, der Rest an der Luft verdunstet. Die hinterbleibende Säure wurde aus Ligroin

[1]) Doebner, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1142 (1902).

Digitized by Google

umkrystallisiert; dabei blieb wieder ein Teil als gummiartiges Polymerisationsprodukt zurück. Die mehrfach umkrystallisierte Säure schmolz bei 70—72°, während Doebner 80° angibt. Ein nach seiner Vorschrift aus Acrolein und Malonsäure dargestelltes Präparat schmolz aber auch bei 72° und die Mischung beider ebenfalls.

0,1894 g gaben 0,4216 CO_2 und 0,1054 H_2O.

	Ber. für $C_5H_6O_2$	Gef.
C	61,17	60,65
H	6,18	6,23

Zur weiteren Identifizierung wurde das Tetrabromid nach Doebners Vorschrift dargestellt. Aus 1 g Säure wurden 3,1 g rohes Bromid, entsprechend 75,5 Proz. der berechneten Ausbeute, gewonnen. Es schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol bei 155 bis 156°. Doebner gibt 160° an. — Auch das sirupförmige Kalisalz, welches wahrscheinlich ein Isomeres des krystallisierten darstellt (S. 68), gibt in der Kalischmelze Vinylacrylsäure.

Zur Darstellung der Vinylacrylsäure kann man auch das rohe, bei 150° getrocknete Kondensationsprodukt von Malonsäure oder saurem Malonat mit Kalium- oder Natriumacroleinbisulfit verwenden. Man erhält in allen Fällen 40—68, im Mittel 52 Proz. der berechneten Ausbeute an roher und 16—30, im Mittel 22 Proz. an reiner Vinylacrylsäure.

Zum Teil sind die geringen Ausbeuten jedenfalls durch die Neigung der Säure zum Verharzen bedingt, wahrscheinlich verläuft aber auch die Spaltung durch Kali nicht einheitlich (vgl. S. 61).

β,δ-Caprondisulfonsäure.

Crotonaldehyd wurde nach der Vorschrift von Délépine[1]) dargestellt. Die bei 98—108° siedende Fraktion des mit Chlorcalcium getrockneten Öles wurde in eine

[1]) Zentralbl. 1909, I, 437.

Digitized by Google

konz. Lösung von Kaliumbisulfit, 2 Mol. auf 1 Mol. Aldehyd, eingetragen und die Lösung zur Trockne verdampft. Da die Bisulfitverbindung sehr schlecht krystallisiert, wurde das bei 130° getrocknete Rohprodukt, welches der Analyse nach außer 6,07 Proz. Kaliumsulfat keine erheblichen Verunreinigungen enthielt, verwendet. Die unter Berücksichtigung des Gehalts an Kaliumsulfat berechneten Analysen ergaben 20,65 und 20,56 Proz. S und 24,45 Proz. K. Ber. für $C_4H_7O_7S_2K_2$ 20,56 Proz. S und 25,15 Proz. K. 9,33 g butanalsulfonschwefligsaures Kalium ($^3/_{100}$ Mol) wurden mit 3,12 g Malonsäure oder 4,26 g saurem Kaliummalonat ($^3/_{100}$ Mol) und 10 ccm Wasser 2 Stunden am Steigrohr gekocht. Bei Anwendung von freier Malonsäure entwich Schwefeldioxyd, sonst nicht; in beiden Fällen waren nur noch Spuren von unveränderter Malonsäure vorhanden. Die stark eingeengte Lösung wurde von ausgeschiedenem Kaliumsulfat befreit, zum zähen Sirup verdampft und einige Stunden auf 150° erhitzt, wobei sie sich unter Abgabe von Kohlendioxyd stark aufblähte. Die weiße poröse, stark hygroskopische Masse löste sich sehr leicht in Wasser und Eisessig; ein einheitliches Kalisalz konnte nicht daraus gewonnen werden. Durch Zerlegen mit konz. Salzsäure, wie bei der Darstellung der Phenylvaleriandisulfonsäure beschrieben, wurde die Caprondisulfonsäure als brauner Sirup erhalten. Als einziges krystallisierbares Derivat wurde das *Anilinsalz des Monoanilides*,

$$CH_3.\underset{SO_3NH_3C_6H_5}{CH}—CH_2—\underset{SO_3NH_3C_6H_5}{CH}—CH_2—CONHC_6H_5\ ,$$

dargestellt.

Die rohe Säure wurde mit der 5fachen Menge Anilin $^1/_2$ Stunde gekocht, bis die Ausscheidung von Krystallen begann. Nach längerem Stehen in der Kälte wurden die Krystalle abgesaugt, mit Anilin gedeckt, bis sie rein weiß erschienen, und dann mit Äther und Benzol gewaschen. Aus je 10 g des bei 150° getrockneten Kondensationsproduktes wurden 7,5—9,3, im Mittel 8,0 g,

Digitized by Google

rohe Säure und 4,5—7,5, im Mittel 5,5 g, Anilinsalz gewonnen.

Das Anilinsalz ließ sich aus heißem Alkohol, dem tropfenweise Wasser bis zur Lösung zugesetzt wurde, umkrystallisieren. Auch aus heißem Anilin krystallisierte es, und zwar in kleinen rechteckigen Blättchen. Es schmolz unter Zersetzung bei 245—248°.

I. 0,2034 g gaben 0,4032 CO_2 und 0,1130 H_2O.
II. 0,1944 g „ 0,3826 CO_2 „ 0,1052 H_2O.
III. 0,2007 g „ 13,70 ccm feuchtes Stickgas bei 18,5° und 759 mm Druck.
IV. 0,1950 g „ 13,70 ccm feuchtes Stickgas bei 20,0° und 761 mm Druck.
V. 0,2080 g „ 0,1838 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{24}H_{31}N_3O_7S_2$	Gef. I	II	III	IV	V
C	53,62	54,06	53,68	—	—	—
H	5,83	6,21	6,05	—	—	—
N	7,82	—	—	7,98	8,18	—
S	11,91	—	—	—	—	12,13

0,1565 g verbrauchten 5,80 ccm $^n/_{10}$-Kali, ber. für 2 Äquiv. 5,83 ccm.
0,2110 g verbrauchten 7,60 ccm $^n/_{10}$-Kali, ber. für 2 Äquiv. 7,82 ccm.

Das Gehalt an Anilinresten wurde wie in den analogen Fällen ermittelt. 0,5370 g gaben nach der Verseifung mit 20prozentiger Salzsäure 0,3660 g salzsaures Anilin, entsprechend 48,95 Proz. Anilin; ber. für 3 Mol. 51,95 Proz.

3,1 g des Anilinsalzes wurden nach dem Verseifen mit Salzsäure und Verjagen der überschüssigen Säure durch Eindampfen auf dem Wasserbade mit Kali verschmolzen. Beim Ansäuern der in Wasser gelösten Schmelze schieden sich 0,38 g (ber. 0,64 g) rohe Sorbinsäure ab, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Wasser den richtigen Schmelzp. 132—134° zeigte.

Körper C_6H_6O. Wurde das Anilid ohne vorherige Verseifung mit Salzsäure der Kalischmelze unterworfen, so entstand keine Sorbinsäure. Beim Lösen der Schmelze in Wasser blieb ein schwerlöslicher Körper zurück, der

Digitized by Google

nach mehrmaligem Umlösen aus 50prozentigem Alkohol in glänzenden quadratischen Blättchen vom Schmelzpunkt 155—156° krystallisierte. Er erwies sich als frei von Schwefel und Stickstoff.

5 g rohes Anilinsalz gaben 1,1 Rohprodukt und 0,8 reines.
3 g „ „ „ 0,6 „ „ 0,45 „
0,7 g reines „ „ 0,18 „ „ 0,10 „

I. 0,2061 g gaben 0,5785 CO_2 und 0,1293 H_2O.
II. 0,1854 g „ 0,5190 CO_2 „ 0,1162 H_2O.

	Ber. für C_6H_6O	Gef. I	Gef. II
C	76,60	76,55	76,35
H	6,45	7,01	7,01

Darstellung von Sorbinsäure.

Das auf 150° erhitzte Kondensationsprodukt von sulfonsäurebutonalschwefligsaurem Kali und Malonsäure wurde nach der oben (S. 66) gegebenen Vorschrift mit Kali auf dem Wasserbade verschmolzen. Die Schmelze wurde in wenig Wasser gelöst und durch Ansäuern mit Salzsäure der größte Teil der Sorbinsäure abgeschieden. Der Rest ließ sich durch Ausäthern gewinnen. Die rohe Säure war meist weiß, selten gelb gefärbt. Sie schmolz bei 125—130°, nach einmaligem Umlösen aus Wasser war sie fast rein. Der Schmelzp. 130—133° ließ sich durch mehrmaliges Umkrystallieren der Säure auf 132 bis 133,5° bringen. Doebner[1]) gibt 134° an.

Zur sicheren Identifizierung wurde das Tetrabromid nach den Angaben von Kachel und Fittig[2]) dargestellt.

2,5 g zerriebene reine Säure wurden mit 25 ccm Schwefelkohlenstoff überschichtet und unter Kühlung mit Wasser langsam mit 8,6 g Brom versetzt. Die Sorbinsäure löste sich unter Erwärmung bis auf geringe Mengen von Verunreinigungen. Aus der filtrierten Lösung krystallisierten nach einigen Tagen 5,5 g des

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 2140 (1900).
[2]) Diese Annalen **168**, 277 (1873).

Digitized by Google

Tetrabromids in schönen rhombischen Krystallen vom Schmelzp. 180—183°, die Mutterlauge lieferte noch 0,7 g. Insgesamt wurden also 6,2 g oder 64,6 Proz. der berechneten 9,6 g erhalten. Die Säure ließ sich ohne große Verluste aus Benzol umkrystallisieren und schmolz dann bei 183—185°. Kachel und Fittig fanden 183°.

Die Ausbeute an reiner Sorbinsäure betrug 47,8 bis 54,9, im Mittel 51,8 Proz. der berechneten, Doebner gibt an, durch Kondensation von Crotonaldehyd und Malonsäure in Pyridinlösung etwa 32 Proz. erhalten zu haben; ob reine oder rohe Säure, geht aus den Angaben nicht hervor.

Untersuchungen über Naphthsultam;

von *Th. Zincke.*

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingelaufen am 24. März 1916.)

[Zweite Mitteilung.]

Über Naphthsultamchinon und Derivate und über Ketochloride des Tetrahydronaphthsultams;

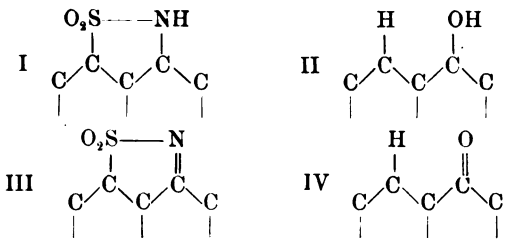
von *Th. Zincke* und *Grete Schürmann.*

In der ersten Mitteilung über das *Naphthsultam*[1]) ist bereits darauf hingewiesen, daß es im Verhalten gegen Chlor mit dem *α-Naphthol* übereinstimmt. Die Ähnlichkeit beider Verbindungen geht aber weiter, sie erstreckt sich, wie wir gefunden haben, auch auf das *Chinon*, auf *Chinonderivate*, auf einige *Ketochloride* und *Phenazine*.

[1]) Diese Annalen **411**, 195 (1916).

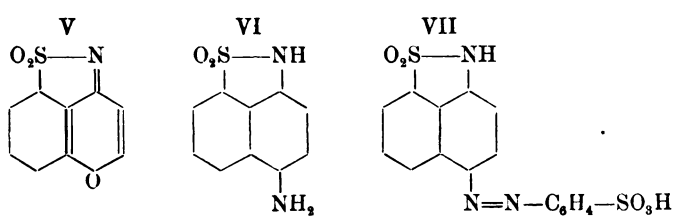
Digitized by Google

Ähnlich wie die Gruppen I und II miteinander verglichen werden können, so auch die Gruppen III und IV.



Die Übereinstimmung einzelner Derivate ist eine überraschend große; die Ähnlichkeit tritt vielfach auch in den äußeren Eigenschaften zutage.

Zunächst haben wir das dem *α-Naphthochinon* entsprechende *Naphthsultamchinon* (V) näher untersucht. Ausgehend von der *Naphthsultamazobenzolsulfosäure* (VII)[1] kann es leicht dargestellt werden; die Sulfosäure wird reduziert und das entstehende *Aminonaphthsultam* (VI) der Oxydation unterworfen.



Das *Naphthsultamchinon* läßt sich reduzieren und das *Hydrochinon* (VIII) — *4-Oxynapthsultam* — oxydiert sich wieder leicht zum Chinon. Mit *Anilin* und andern *primären Arylaminen* reagiert das *Naphthsultamchinon* genau wie *α-Naphthochinon*; das dem Sauerstoffatom benachbarte Wasserstoffatom wird durch den Rest NHC_6H_5 ersetzt. Der *Anilidoverbindung* kommt Formel IX zu[2]), der frei werdende Wasserstoff reduziert einen Teil des Chinons

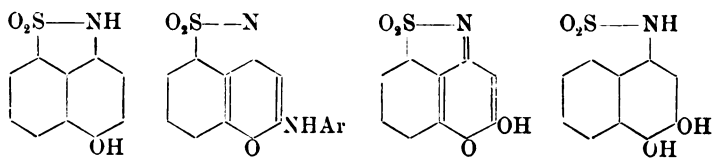
[1]) Diese Annalen **411**, 203 (1916).

[2]) Die Konstitution ergibt sich aus dem Verhalten des Oxynaphthsultamchinons.

Digitized by Google

zum Hydrochinon und die Laugen scheiden beim Stehen an der Luft infolge von Oxydation neue Mengen der Anilidoverbindung ab. Gegen Alkali ist die *Anilidoverbindung* (IX) wenig beständig, sie spaltet Anilin ab und geht in *Oxynaphthsultamchinon* (X) über, das auf diesem Wege leicht zugänglich ist.

VIII IX X XI



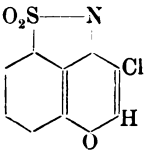
Durch Reduktion läßt sich das *Oxychinon* in *3,4-Dioxynaphthsultam* (XI) überführen, welches bei der Oxydation wieder *Oxychinon* liefert; die Überführung in ein *Orthochinon* durch Oxydation der beiden OH-Gruppen ist bis jetzt nicht gelungen. In Eisessiglösung mit Anilin erhitzt, geht das *Oxychinon* wieder in das *Anilid* über, aus dem es entstanden ist. Die Umsetzung erfolgt hier aber langsamer als bei dem *Oxynaphthochinon.*

Leicht reagiert das *Oxynaphthsultamchinon* auch mit o-Phenylendiamin; es entsteht ein dem *Naphtheurodol* entsprechendes *Phenazin* (Formel XXV); ein Verhalten, welches zeigt, daß die Oxygruppe im *Oxynaphthsultamchinon* neben dem Sauerstoffatom steht.

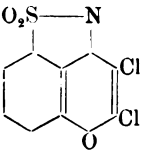
Auch *Chlorderivate* des *Naphthsultamchinons* lassen sich darstellen. Leicht zugänglich ist das *Dichlornaphthsultamchinon*, welches durch Oxydation aus dem früher beschriebenen *Trichlornaphthsultam* erhalten wird; seine Konstitution kann nicht zweifelhaft sein, es entspricht der Formel XIII. Weniger leicht läßt sich das *Monochlornaphthsultamchinon* darstellen, dem Formel XII zukommen dürfte. Es entsteht bei der Oxydation des *Dichlornaphthsultams*, doch bildet sich hierbei immer, oft sogar in erheblicher Menge, das *Dichlornaphthsultamchinon.*

Digitized by Google

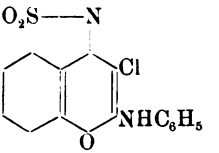
XII



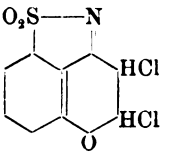
XIII



XIV



XV



In ihrem Verhalten gleichen die *gechlorten Naphthsultamchinone* den *Chlorderivaten* des *α-Naphthochinons*; mit Anilin geben sie ein und dasselbe *Chloranilidonaphthsultamchinon*, dem Formel XIV zukommt und das sich auch aus dem *Trichlordihydronaphthsultam* hat darstellen lassen.[1]) Bei der Reduktion gehen sie in die entsprechenden *Hydrochinone*, in *Chlor-* bzw. *Dichlor-oxynaphthsultam* über (vgl. d. exp. Teil).

Aus dem *Naphthsultamchinon* selbst lassen sich die beiden Chlorderivate (XII und XIII) weniger leicht darstellen. Bei der Einwirkung von Chlor auf das Chinon in Eisessiglösung tritt, ähnlich wie bei dem *α-Naphthochinon*, zunächst Addition von Chlor unter Bildung von Verbindung XV ein. Rein haben wir dieses *Dichlorid* aber nicht erhalten können, es spaltet augenscheinlich leicht Salzsäure ab und geht in ein *Monochlorderivat* über, aus dem durch weitere Chlorierung das *Dichlornaphthsultamchinon* (XIII) entsteht. Dieses addiert noch 2 At. Chlor und als Endprodukt erhält man ein *Tetrachlorketoderivat* (XIX), welches auch leicht durch Chlorieren von *Aminonaphthsultam* dargestellt werden kann. Durch Reduktion geht es wieder in *Dichlornaphthsultamchinon* über, bzw. in dessen *Hydroverbindung*. Das *α-Naphthochinon* gibt im Gegensatz zum *Sultamchinon* beim Chlorieren nur das einfache Additionsprodukt, welches ziemlich beständig ist.[2])

Beide *Chlornaphthsultamchinone* reagieren mit Alkali, aber nur das *Dichlorchinon* liefert einen gut charakterisierten Körper, das *Chloroxynaphthsultamchinon*, dem

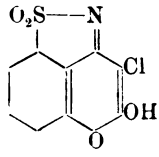
[1]) Diese Annalen **411**, 215 (1916).

[2]) Zincke und Schmidt, Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 2753 (1894).

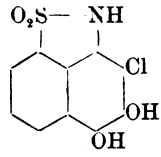
Digitized by Google

Formel XVI zukommt. Es entspricht dem *Chloroxynaphthochinon*; mit Anilin gibt es, genau wie dieses, nur ein rotes *Anilinsalz*, ein Ersatz der OH-Gruppe findet nicht statt. Bei der Reduktion entsteht die zugehörige Hydroverbindung, das *Chlordioxynaphthsultam* (XVII), aus dem durch vorsichtige Oxydation mit Salpetersäure das Chloroxychinon zurückgebildet werden kann; ein Orthochinonderivat hat sich auch hier nicht erhalten lassen. Stärkere Einwirkung von Salpetersäure führt zur Oxydation des *Chloroxychinons*; möglicherweise entsteht hierbei das durch Formel XVIII ausgedrückte *Triketon*, welches dem *Tetraketon* der *Naphthalinreihe*[1]) entsprechen würde; isoliert haben wir es noch nicht.

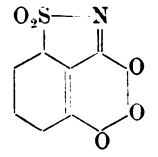
XVI



XVII



XVIII



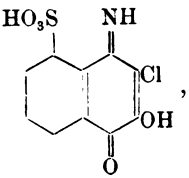
Auch gegen Chlor verhält sich das *Chloroxychinon* (XVI) wie die korrespondierende Naphthalinverbindung, es geht in ein *Diketochlorid* über, welches sich durch sein Verhalten gegen o-Phenylendiamin als ein *o-Diketoderivat* kennzeichnet (vgl. unten).

Eigenartig ist aber das Verhalten des *Chloroxynaphthsultamchinons* gegen Wasser und gegen Alkohol; beide Lösungsmittel, namentlich Wasser, lösen es mit dunkelroter Farbe; konz. Salzsäure scheidet es aus den Lösungen wieder ab, auch beim Eindampfen oder Verdunstenlassen der Lösungen erhält man das *Chloroxychinon* unverändert zurück.

Eine Erklärung für diese eigenartige Erscheinung können wir vorläufig nicht geben. Um eine hydrolytische Spaltung, die zur Bildung einer *Oxyimidonaphthochinonsulfosäure*,

[1]) Zincke und Oßenbeck, diese Annalen **307**, 19 (1899).

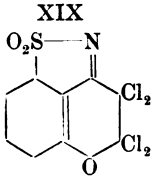
Digitized by Google



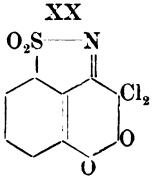
führen würde, dürfte es sich nicht handeln; es ist kaum denkbar, daß eine derartige Säure nur in Lösung existenzfähig sein sollte. Wahrscheinlicher erscheint schon die Annahme, daß sich leicht lösliche *Hydrate* bzw. *Alkoholate* bilden.

Weiter haben wir dann noch zwei *Ketochloride* darstellen können, welche sich vom *Tetrahydronaphthsultam* ableiten und die dem in der ersten Abhandlung beschriebenen *Pentachlortetrahydronaphthsultam* an die Seite gestellt werden können: Ein *Ketotetrachlorid* und ein *Diketodichlorid*, denen die Formeln XIX und XX zukommen; entsprechende Verbindungen sind in der Naphthalinreihe bekannt.[1])

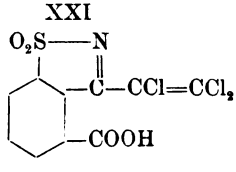
XIX



XX



XXI



Das *Tetrachlorketotetrahydronaphthsultam* (XIX) bildet sich, wie schon erwähnt wurde, bei der Einwirkung von Chlor auf salzsaures *4-Aminonaphthsultam*; die Umwandlung erfolgt hier viel leichter als in der Naphthalinreihe.[2]) Es entsteht auch als Endprodukt bei der Chlorierung von *Naphthsultamchinon*; der Verlauf der Reaktion ist oben dargelegt worden. Gegen wäßriges Alkali ist das *Ketochlorid* in der Kälte ziemlich beständig, wäßrig-alkoholisches Alkali löst es langsam; Salzsäure scheidet aus der Lösung eine gut krystallisierende Säure aus, die noch nicht näher

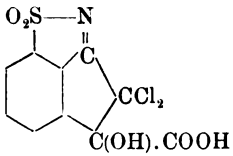
[1]) Diese Annalen **255**, 356 (1889) und Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 3225 (1887).

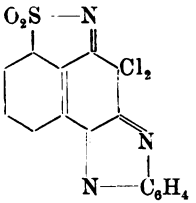
[2]) Zincke und Cooksey, diese Annalen **255**, 369 (1889).

Digitized by Google

untersucht werden konnte. Verläuft die Einwirkung von Alkali ebenso wie bei dem *Tetrachlorketotetrahydronaphthalin*[1]), so wird der Säure die Formel XXI zukommen.

Das zweite *Ketochlorid*, das *Dichlordiketotetrahydronaphthsultam* (XX) entsteht aus dem *Oxy-* und aus dem *Chloroxynaphthsultamchinon* (X und XVI) durch Einwirkung von Chlor. Zinnchlorür reduziert es wieder zum *Chloroxynaphthsultamchinon* oder zur Hydroverbindung, dem *Chlordioxynaphthsultam* (XVII). In seiner Konstitution entspricht das *Dichlordiketoderivat* dem *Dichlortriketon* der Naphthalinreihe.[2]) Wie dieses wird es von Alkali unter Bildung einer Säure gelöst; wahrscheinlich erfolgt die Spaltung auch hier unter Ringsprengung und Bildung eines neuen fünfgliedrigen Ringes; ein Vorgang, welcher zu der durch Formel XXII ausgedrückten Säure führen würde.

XXII 

XXIII 

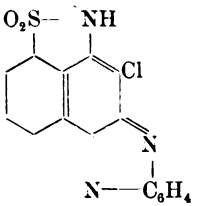
Leicht reagiert das *Dichlordiketon* (XX) mit *o-Phenylendiamin* unter Bildung eines noch 2 At. Chlor enthaltenden *Phenazins*. Die beiden CO-Gruppen stehen demnach in Orthostellung und dem *Phenazin* kommt Formel XXIII zu. Damit ist auch die Konstitution des *Chloroxynaphthsultamchinons* nachgewiesen und ein weiterer Beweis für die Konstitution des *Oxynaphthsultamchinons* und des zugehörigen *Anilids* erbracht.

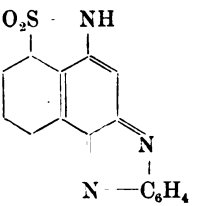
Das *Dichlorphenazinderivat* (XXIII) läßt sich reduzieren und in die *einfach gechlorte Hydroverbindung* überführen, welche der Formel XXIV entspricht. Die Verbindung ist ein Derivat des schon erwähnten, aus dem

[1]) Zincke und Cooksey, diese Annalen **255**, 372 (1889).
[2]) Zincke und Gerland Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 2380 (1888).

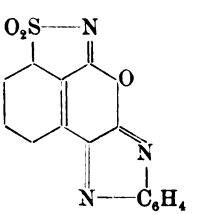
Digitized by Google

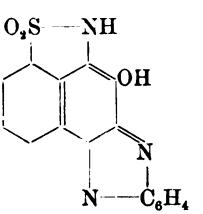
Oxynaphthsultamchinon erhaltenen *Phenazins* (Formel XXV); sie entsteht auch bei der Einwirkung von *o-Phenylendiamin* auf *Chloroxy-* und auf *Dichlornaphthsultamchinon.*

XXIV 

XXV 

Durch vorsichtige Oxydation mit Salpetersäure kann das *Monochlorphenazin* (XXIV) übergeführt werden in eine chlorfreie Verbindung, die man als ein *Phenazinderivat* des oben erwähnten *Triketotetrahydronaphthsultams* (XVIII) ansehen kann; wir bezeichnen sie als *2-Ketodihydronaphthsultam-3,4-phenazin* und drücken sie durch Formel XXVI aus. Die Verbindung hat chinoiden Charakter; durch Reduktion geht sie in die entsprechende Hydroverbindung (XXVII) über, die bei der Oxydation das Chinon zurückliefert.

XXVI 

XXVII 

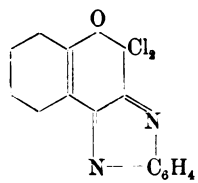
Aus dem chlorfreien Phenazin (XXV) hat sich das *Chinonderivat* (XXVI) nicht darstellen lassen, die Einwirkung der Salpetersäure verläuft in andrer Richtung (vgl. den exp. Teil).

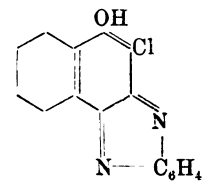
Für vier von den hier erwähnten *Phenazinderivaten*, für die Verbindungen XXIV bis XXVII sind die entsprechenden *Naphthalinderivate* bereits bekannt.[1]) Die

[1]) Zincke und Schmidt, diese Annalen **286**, 56 (1895); Zincke und Wiegand, diese Annalen **286**, 77 und 79 (1895); Fischer und Hepp, Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 846 (1890); Kehrmann, ebenda **23**, 2453 (1890).

Digitized by Google

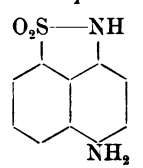
noch fehlende fünfte Verbindung (XXVIII) haben wir jetzt durch Einwirkung von *o-Phenylendiamin* auf *Dichlortriketotetrahydronaphthalin*[1]) dargestellt; sie gleicht dem oben erwähnten Naphthsultamderivat (XXIII), krystallisiert in glänzenden weißen Nadeln vom Schmelzp. 236°, läßt sich leicht reduzieren und geht dabei in Verbindung XXIX über, identisch mit der von Zincke und Schmidt durch Einwirkung von *o-Phenylendiamin* auf *Chloroxynaphthochinon* dargestellten.

XXVIII 

XXIX 

Experimenteller Teil.

4-Aminonaphthsultam,



Aus dem naphthsultamazobenzolsulfosauren Natrium durch Reduktion dargestellt.

50 g Naphthsultam werden in der Wärme mit 1 1/2 Liter Wasser und 250 ccm 20prozentiger Natronlauge in Lösung gebracht, diese gut abgekühlt und eine aus 45 g Sulfanilsäure dargestellte Lösung von Diazobenzolsulfosäure zugesetzt. Das dunkelrotbraune klare Gemisch, welches noch alkalisch reagieren muß, läßt man in der Kälte 24 Stunden stehen, salzt die Azoverbindung aus, saugt ab und wäscht mit etwas Kochsalzlösung nach. Zur Reduktion wird die Azoverbindung noch feucht in 250 ccm Zinnchlorürlösung (0,25 Sn in 1 ccm)[2]), die mit dem 2- bis

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 3226 (1887).

[2]) Durch Lösen von Zinn in konz. Salzsäure dargestellt.

Digitized by Google

3fachen Volumen Wasser verdünnt ist, nach und nach eingetragen; die Reaktion tritt rasch ein und der Farbstoff geht in Lösung. Ist alles eingetragen, so erhitzt man, wenn nötig unter Zusatz von Wasser, bis das ausgeschiedene salzsaure Salz sich gelöst hat, filtriert heiß und läßt nach Zusatz von konz. Salzsäure erkalten. Das *salzsaure Salz* wird abgesaugt, mit etwas verdünnter Salzsäure ausgewaschen und die Mutterlauge eingedampft, bis eine Probe Krystallisation zeigt, dann etwas konz. Salzsäure zugesetzt und erkalten gelassen: man erhält noch eine reichliche Abscheidung der salzsauren Aminoverbindung, ein weiteres Eindampfen der Lauge lohnt aber nicht. Zur Reinigung löst man das *salzsaure Salz* in heißem Wasser und setzt ausreichend konz. Salzsäure zu; es scheidet sich dann in fast farblosen Nadeln ab. Die Ausbeute ist gut.

Das *Aminonaphthsultam* kann aus der Lösung des salzsauren Salzes durch Natriumacetat abgeschieden werden; es bildet kleine glänzende gelbe Nadeln, die sich an der Luft bald dunkler färben. Ammoniak, Soda und Alkali lösen die Base mit orangegelber Farbe, die Lösungen oxydieren sich rasch an der Luft und werden dunkelviolett. Beim Ansäuern entsteht ein dunkelrotbrauner flockiger Niederschlag.

Das *salzsaure Salz* krystallisiert in schwach gelblichen Nadeln oder Blättchen; in Wasser löst es sich ziemlich leicht mit gelber Farbe, beim Erhitzen vertieft sich die Farbe; in verdünnter Salzsäure ist es schwer löslich, in konzentrierter fast unlöslich. Eisenchlorid oder auch Chromsäure oxydieren das salzsaure Salz in wäßriger Lösung zum *Naphthsultamchinon.* In Eisessig chloriert, geht es in das unten beschriebene *Tetrachlorketotetrahydronaphthsultam* über.

Die Analyse des *salzsauren Salzes* spricht für 1 Mol. Krystallwasser. Doch verlor das Salz beim Trocknen im luftverdünnten Raum bei 90—100° nicht an Gewicht; beim Erhitzen im Röhrchen entstand ein Anflug von Wasser.

Digitized by Google

0,1546 g gaben 0,0804 AgCl.

Ber. für $C_{10}H_9O_2N_2SCl.H_2O$.		Gef.
Cl	12,92	12,86

Das *schwefelsaure Salz* ist schwer löslich, es scheidet sich aus der wäßrigen Lösung des salzsauren Salzes auf Zusatz von Schwefelsäure in weißen, glänzenden Kryställchen aus.

Das *4-Aminonaphthsultam* gibt eine *Diacetylverbindung*, welche sich aber, wie zu erwarten war, leicht zu einer *Monoacetylverbindung* verseifen läßt, deren Konstitution nicht zweifelhaft sein kann; sie enthält die Gruppen NH und $NH.C_2H_3O$.

Diacetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt und aus Essigsäureanhydrid umkrystallisiert. Weiße, erst über 260° schmelzende Kryställchen, sehr schwer löslich in Eisessig, etwas leichter in Essigsäureanhydrid.

0,1596 g gaben 13,2 ccm Stickgas bei 18° und 750 mm Druck.

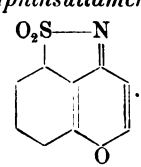
Ber. für $C_{14}H_{12}O_4N_2S$		Gef.
N	9,23	9,43

Monoacetylverbindung. Man erwärmt die Diacetylverbindung mit verdünntem Alkali, bis Lösung eingetreten ist, fällt mit Salzsäure aus, löst nochmals in Alkali und krystallisiert aus Eisessig um. Feine weiße Nädelchen, bei 276° unter vorherigem Sintern schmelzend. In Eisessig ziemlich schwer löslich, in Alkali leicht löslich mit gelber Farbe.

0,1536 g gaben 0,1381 $BaSO_4$.

Ber. für $C_{12}H_{10}O_3N_2S$		Gef.
S	12,23	12,35

4-Naphthsultamchinon,



Aus dem schwefelsauren Aminonaphthsultam durch Oxydation mit Chromsäure dargestellt.

Digitized by Google

Man geht vom salzsauren Salz aus, löst es in 20 Tln. Wasser, setzt das gleiche Volumen 2n-Schwefelsäure zu und dann in der Kälte 15—16 Tle. n-Dichromatlösung. Die Oxydation tritt rasch ein und das Chinon scheidet sich krystallinisch ab.

Man kann auch direkt das rohe, noch feuchte *salzsaure Salz* (vgl. oben) benutzen, es wird in nicht zu wenig warmem Wasser gelöst, etwa noch anhaftendes Zinn durch Schwefelwasserstoff beseitigt, erkalten gelassen, filtriert und 2n-Schwefelsäure und n-Dichromatlösung in ausreichender Quantität zugesetzt. Die einzuhaltenden Mengenverhältnisse lassen sich durch einige Vorversuche leicht ermitteln. Das Chinon muß sich gelblich krystallinisch abscheiden; es wird abgesaugt und aus Eisessig unter Zusatz von etwas Salpetersäure umkrystallisiert.

Das *Naphthsultamchinon* krystallisiert in honiggelben oder schwach bräunlichen schiefwinkligen, geruchlosen Tafeln und Blättern, die bei 150° anfangen sich zu schwärzen und gegen 195° unter Zersetzung schmelzen. In Eisessig ist es in der Kälte mäßig löslich, viel leichter löst es sich in der Hitze, in Alkohol und in Benzol ist es schwer löslich.

I. 0,1064 g gaben 0,1154 $BaSO_4$.
II. 0,1410 g „ 8,2 ccm Stickgas bei 20° u. 744 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_5O_3NS$	Gef. I	Gef. II
S	14,64	14,90	—
N	6,41	—	6,52

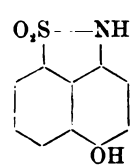
Im Verhalten gleicht das *Naphthsultamchinon* im allgemeinen dem *α-Naphthochinon;* Zinnchlorür reduziert es glatt zur *Hydroverbindung*, mit Anilin entsteht ein rotes *Anilinderivat.* Konz. Schwefelsäure löst das *Chinon* mit gelber Farbe, die allmählich in Grün übergeht, auf Zusatz von Wasser scheiden sich schmutzig violette Flocken aus. Mit n-Natronlauge übergossen, färbt sich das *Chinon* zunächst schwarz und geht dann mit brauner Farbe in Lösung, beim Ansäuern scheidet sich ein

Digitized by Google

dunkler amorpher Niederschlag ab. Verdünnte Salpetersäure (1,15 spez. Gew.) löst das *Chinon* in der Siedehitze ohne Veränderung, konz. Säure (1,4 spez. Gew.) bewirkt Oxydation.

Einwirkung von Chlor. Verteilt man *Naphthsultamchinon* in 20 Tln. Eisessig und leitet Chlor ein, so geht das Chinon allmählich in Lösung und beim Verdunsten des Eisessigs hinterbleibt das unten beschriebene *Tetrachlorketotetrahydronaphthsultam.* Das Additionsprodukt und das aus diesem entstehende *Monochlorchinon* bzw. das *Dichlorchinon* (vgl. die Einleitung) lassen sich auf diese Weise nicht isolieren, man muß hierfür die Einwirkung von Chlor rechtzeitig unterbrechen. Man verteilt 1 Tl. Naphthsultamchinon möglichst fein in 10 Tln. Eisessig, setzt 20 Tle. mit Chlor gesättigten Eisessig zu, schüttelt, bis alles Chinon in Lösung gegangen ist und gießt dann in Eiswasser. Das ausgeschiedene weiße Produkt wird nach einigen Stunden scharf abgesaugt, im Wasserbad getrocknet und mit warmem Benzol ausgezogen. Beim Abdunsten des Benzols hinterbleibt unreines *Dichlornaphthsultamchinon*, das durch Umkrystallisieren aus Eisessig gereinigt werden kann. Das im Benzol ungelöst Gebliebene besteht der Hauptsache nach aus dem Additionsprodukt (Formel XV). Man reinigt es durch Umkrystallisieren aus heißem Toluol und erhält so fast farblose silberglänzende Blättchen oder breite Nadeln vom Schmelzp. 232—234°, die aber wahrscheinlich noch etwas Naphthsultamchinon beigemengt enthalten, die Chlorbestimmung ergab 21,14 Proz., während sich 24,47 Proz. berechnen.

4-Oxynaphthsultam
(4-Naphthsultamhydrochinon).



Man erwärmt das Chinon mit 5 Tln. Alkohol, setzt Zinnchlorürlösung zu und fällt, sobald die Reduktion

Digitized by Google

beendet ist, die Hydroverbindung mit verdünnter Salzsäure aus. Zur Reinigung krystallisiert man aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von etwas Zinnchlorür um.

Lange, glänzende, gelbliche Nadeln, welche sich über 120° unter Schwarzfärbung allmählich zersetzen, leicht löslich in Alkohol und in Eisessig. Ammoniak, Soda und Alkali lösen mit orangegelber Farbe, die Lösungen oxydieren sich rasch an der Luft unter Abscheidung eines schwarzgrünen Niederschlages (Chinhydron?). Salpetersäure oxydiert die Hydroverbindung in Eisessiglösung glatt zum Chinon.

0,1274 g gaben 0,1319 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{10}H_7O_3NS$	Gef.
S	14,50	14,23

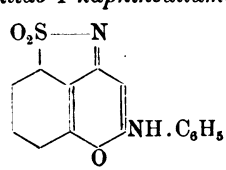
Diacetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt und aus Eisessig umkrystallisiert. Weiße Nadeln vom Schmelzp. 199°, in Eisessig ziemlich löslich, weniger leicht in Alkohol.

0,1775 g gaben 0,1391 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{14}H_{11}O_5NS$	Gef.
S	10,51	10,76

Die Verbindung ist gegen Alkali ziemlich beständig, erst bei andauerndem Erwärmen tritt Lösung ein. Eine glatte Umwandlung in ein Monoacetylderivat, ähnlich wie bei der *Aminoverbindung*, hat sich nicht erreichen lassen.

3-Anilido-4-naphthsultamchinon,



Man verteilt Naphthsultamchinon in 20 Tln. Alkohol, setzt 0,75 Tle. Anilin zu, erwärmt auf dem Wasserbad, bis alles Chinon in Lösung gegangen ist und läßt 24 Stunden stehen. Das ausgeschiedene Anilid wird

Digitized by Google

abgesaugt und die Lauge so lange an der Luft stehen gelassen, als noch weitere Abscheidungen erfolgen. Die Gesamtausbeute ist gut. Zur Reinigung wird aus Eisessig umkrystallisiert.

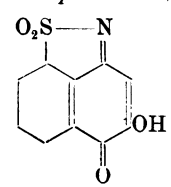
Das *Anilidonaphthsultamchinon* krystallisiert in langen, glänzenden roten Nadeln, bei 257—260° unter Zersetzung schmelzend. In heißem Eisessig ist es leicht löslich, weniger in kaltem, schwer in Alkohol.

0,1571 g gaben 12,9 ccm Stickgas bei 18° und 750 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{10}O_3N_2S$	Gef.
N	9,06	9,36

In konz. Schwefelsäure löst sich die *Anilidoverbindung* mit tiefroter Farbe, Zusatz von Wasser scheidet sie unverändert ab; auch von konz. Salzsäure wird sie in geringer Menge mit roter Farbe gelöst. Beim Erwärmen mit verdünntem Alkali findet unter Abspaltung von Anilin Übergang in das *Oxychinon* statt.

3-Oxy-4-naphthsultamchinon,



Aus der Anilidoverbindung durch Behandeln mit Alkali dargestellt.

Man erwärmt das Anilid mit einem Überschuß von $^1/_4$n-Natronlauge unter Umrühren kurze Zeit im Wasserbad, versetzt die entstandene orangerote Lösung mit überschüssiger Salzsäure und saugt das ausgeschiedene Oxychinon ab. Zur Reinigung wird es mit 2n-Sodalösung angerieben, das sich abscheidende Natriumsalz abgesaugt, mit Sodalösung nachgewaschen, in heißem Wasser gelöst und mit Salzsäure zersetzt. Zum Umkrystallisieren eignet sich am besten Eisessig, dem man etwas konz. Salzsäure zufügt. Die Ausbeute ist gut.

Digitized by Google

Das *Oxynaphthsultamchinon* krystallisiert aus heißem Eisessig in derben, glänzenden, gelben oder schwach bräunlichen Nadeln, welche unter vorherigem Sintern gegen 230° schmelzen. In kaltem Wasser ist es nur wenig löslich. Die Lösung ist schwach gefärbt, in der Hitze löst es sich erheblich mit orangegelber Farbe, beim Erkalten scheidet es sich in bräunlichen Nadeln ab; konz. Salzsäure fällt es aus der wäßrigen Lösung in gelben Flocken. Auch heißer Alkohol löst das Oxychinon mit orangegelber Farbe, in kaltem ist es nur wenig löslich. (Vgl. das Verhalten des Oxychlornaphthsultamchinons.) Eisessig löst ziemlich leicht, namentlich in der Wärme.

0,1236 g gaben 0,1222 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{10}H_5O_4NS$	Gef.
S	13,64	13,58

Im Verhalten gleicht das *Oxynaphthsultamchinon* dem Oxynaphthochinon; durch Zinnchlorür oder Natriumbisulfit wird es zum *Dioxynaphthsultam* reduziert; beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht keine Acetylverbindung. Die Alkalisalze sind schön rot gefärbt, das *Natriumsalz* krystallisiert in prachtvoll glänzenden, roten Blättchen, in viel Natronlauge löst es sich ohne Zersetzung mit schwach rötlicher Farbe, während es in 2n-Sodalösung fast unlöslich ist.

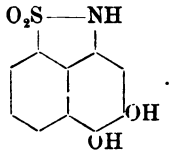
Wird das *Oxynaphthsultamchinon* in Chloroform mit Chlor behandelt, so geht es in ein Ketochlorid über, welches sich als identisch mit dem unten beschriebenen *Dichlor-o-diketotetrahydronaphthsultam* erwiesen hat. Hierdurch, sowie durch das Verhalten gegen o-Phenylendiamin, mit dem es ein gut charakterisiertes, dem *Naphtheurodol* entsprechendes *Phenazinderivat* (XXV) gibt, ist die Stellung der OH-gruppe sicher festgestellt.

Verhalten gegen Anilin. Beim Erwärmen des *Oxychinons* in alkoholischer Lösung mit Anilin entsteht nur das *Anilinsalz*, welches in orangeroten, goldglänzenden Nadeln krystallisiert. Erhitzt man dagegen in Eisessiglösung einige

Digitized by Google

Zeit mit Anilin, so wird die OH-Gruppe gegen den Rest NHC_6H_5 ausgetauscht und das *Anilidonaphthsultamchinon* bildet sich zurück.

3,4-Dioxynaphthsultam
(3-Oxy-4-naphthsultamhydrochinon),



Man erhitzt das Oxychinon in wäßriger Lösung mit überschüssigem Zinnchlorür, bis vollständige Reduktion eingetreten ist, und setzt konz. Salzsäure zu; das Dioxyderivat scheidet sich ab, es wird abgesaugt und mit verdünnter Salzsäure gewaschen. Zur Reinigung löst man es unter Zusatz von etwas Zinnchlorür in heißem Wasser und fügt ausreichend konz. Salzsäure zu.

Gelbliche Nadeln, gegen 230° unter vorheriger Schwärzung schmelzend, in Eisessig und in Alkohol leicht löslich; auch heißes Wasser löst es leicht.

0,1317 g gaben 0,1308 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{10}H_7O_4NS$	Gef.
S	13,52	13,63

Alkali löst das Dioxyderivat mit rotbrauner Farbe, beim Stehen an der Luft wird die Lösung blaugrün und schließlich schwach rötlich; es entsteht Oxychinon. Soda löst mit bräunlicher Farbe, es tritt rasch Oxydation ein und das rote Natriumsalz des Oxychinons scheidet sich aus. Mit Essigsäureanhydrid entsteht ein *Triacetylderivat.*

Triacetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure dargestellt und aus Eisessig umkrystallisiert. Weiße, glänzende Blättchen vom Schmelzp. 222°, in Eisessig ziemlich löslich, namentlich in der Wärme, schwer löslich in Alkohol.

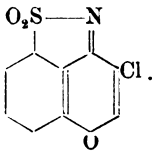
0,1240 g gaben 0,0821 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_{13}O_7NS$	Gef.
S	8,82	9,09

Gegen Alkali ist die Verbindung in der Kälte recht beständig, beim Erhitzen tritt langsam Verseifung ein, rasch erfolgt sie bei Gegenwart von Alkohol.

Digitized by Google

2-Chlor-4-naphthsultamchinon,



Aus dem Dichlornaphthsultam[1]) durch Oxydation mit Salpetersäure dargestellt.

Das Dichlornaphthsultam wird in fein gepulvertem Zustand unter gutem Umrühren so lange mit Salpetersäure (1,32 spez. Gew.) im Wasserbad erwärmt, bis die Oxydation anfängt nachzulassen; eine zu lange Einwirkung muß vermieden werden. Auf 1 g Dichlorderivat wendet man 5 ccm Salpetersäure an und arbeitet am besten mit nicht zu großen Mengen. Nach dem Erkalten wird abgesaugt, zuerst mit etwas Salpetersäure, dann mit Wasser ausgewaschen und wiederholt aus Eisessig umkrystallisiert, um das als Nebenprodukt auftretende *Dichlornaphthsultamchinon* zu beseitigen.[2])

Das *Chlornaphthsultamchinon* krystallisiert in gelben, glänzenden Blättchen; der Schmelzpunkt liegt bei 217 bis 218°. Die Schmelze ist dunkel gefärbt. In heißem Eisessig ist die Verbindung leicht löslich, weniger in kaltem Alkohol.

I. 0,1601 g gaben 0,0910 AgCl.
II. 0,1432 g „ 0,0804 AgCl und 0,1324 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{10}H_4O_3ClNS$	Gef. I	Gef. II
Cl	13,98	14,05	13,89
S	12,65	—	12,70

Zinnchlorür reduziert das *Chlornaphthsultamchinon* leicht zu der entsprechenden Hydroverbindung. Alkali löst mit braunroter Farbe, Säuren fällen aus der Lösung

[1]) Diese Annalen **411**, 204 (1916).

[2]) Läßt man die Oxydation in Eisessiglösung vor sich gehen, so bilden sich erhebliche Mengen von *Dichlornaphthsultamchinon* und die Reindarstellung des Monochlorderivats gelingt nur schwer.

Digitized by Google

einen braunroten, wenig charakteristischen Niederschlag; ein Übergang in *Chloroxynaphthsultamchinon* scheint nicht einzutreten.

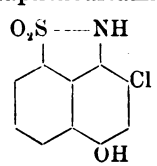
Anilidoverbindung, $C_{10}H_3(NHC_6H_5)O_3ClNS$. Man erwärmt das Chlornaphthsultamchinon mit Eisessig und ausreichend Anilin; es geht in Lösung und das *Anilid* scheidet sich in dunkelvioletten, metallisch glänzenden Nadeln oder Blättchen ab, die aus Eisessig umkrystallisiert werden. Schmelzpunkt gegen 265° unter Zersetzung.

0,1540 g gaben 0,1055 $BaSO_4$ und 0,0632 AgCl.

	Ber. für $C_{16}H_9O_3N_2ClS$	Gef.
S	9,30	9,41
Cl	10,28	10,15

Die *Anilidoverbindung* ist identisch mit der aus dem *Dianilid* des *Trichlordihydronaphthsultams* durch Abspaltung von Anilin dargestellten.[1])

2-Chlor-4-oxynaphthsultam
(2-Chlor-4-naphthsultamhydrochinon),



Man erhitzt Chlornaphthsultamchinon mit 10 Tln. Eisessig und setzt Zinnchlorür in geringem Überschuß zu. Die Reduktion tritt sofort ein; man verdünnt mit Wasser unter Zusatz von Salzsäure, saugt ab und krystallisiert aus Eisessig um.

Das *Chloroxynaphthsultam* krystallisiert in glänzenden, schwach gelblichen Nadeln, welche sich bei 230° schwärzen, dann zusammensintern und gegen 250° unter starkem Aufschäumen schmelzen. In Eisessig und in Alkohol ist die Verbindung in der Wärme leicht löslich, weniger in der Kälte, Benzol löst sie leicht.

[1]) Diese Annalen **411**, 215 (1916).

Digitized by Google

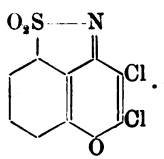
0,1834 g gaben 0,1005 AgCl.

	Ber. für $C_{10}H_6O_3ClNS$	Gef.
Cl	13,88	13,56

Verdünnte Soda und Natronlauge lösen das *Chloroxyderivat* mit orangegelber Farbe; bei Anwendung von 2n-Lösungen scheidet sich das Natriumsalz aus; an der Luft oxydieren sich die Lösungen rasch.

Acetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure dargestellt und aus Eisessig umkrystallisiert. Schöne weiße Nadeln vom Schmelzp. 186°, leicht löslich in Eisessig, schwerer in Alkohol, unlöslich in verdünntem Alkali, beim Erhitzen tritt unter Verseifung Lösung ein.

2,3-Dichlor-4-naphthsultamchinon,



Durch Oxydation von *2,3,4-Trichlornaphthsultam*[1]) mit Salpetersäure dargestellt.

Das Trichlornaphthsultam wird in 8 Tln. Eisessig gut verteilt und auf je 1 g der Chlorverbindung 1 ccm Salpetersäure (1,4 spez. Gew.) zugesetzt. Die Mischung färbt sich tief blau, sie wird unter häufigem Umrühren so lange im Wasserbad erwärmt, bis alles in Lösung gegangen ist und die anfangs dunkelrotbraune Färbung sich aufgehellt hat. Man setzt das halbe Volum Wasser zu, saugt das ausgeschiedene Chinon ab und krystallisiert aus Eisessig um. Die Ausbeute beträgt etwa die Hälfte der berechneten.

Auch vom *4-Aminonaphthsultam* ausgehend, läßt sich das *Dichlornaphthsultamchinon* sehr leicht darstellen. Man führt die Aminoverbindung in das unten beschriebene *Tetrachlorketotetrahydronaphthsultam* über, reduziert dieses

[1]) Diese Annalen **411**, 206 (1916).

Digitized by Google

zum *Dichlordioxynaphthsultam* und oxydiert dann. Weniger leicht gelingt die direkte Darstellung aus *Naphthsultamchinon.* (Vgl. oben.)

Das *Dichlornaphthsultamchinon* krystallisiert in gelben Nadeln, welche unter schwacher Bräunung bei 216—217° schmelzen; in heißem Eisessig ist es leicht löslich, weniger in kaltem; Alkohol löst es schwerer.

I. 0,1591 g gaben 0,1347 $BaSO_4$ und 0,1574 AgCl.
II. 0,2319 g „ 10,4 ccm Stickgas bei 15° u. 751 mm Druck.
III. 0,2027 g „ 0,2018 AgCl.[1])

	Ber. für $C_{10}H_3O_3Cl_2NS$	Gef. I	II	III
S	11,13	11,62	—	—
Cl	24,62	24,46	—	24,63
N	4,88	—	5,17	—

Das *Dichlornaphthsultamchinon* zeigt im Verhalten große Ähnlichkeit mit dem *Dichlornaphthochinon.* Von Zinnchlorür wird es leicht zur entsprechenden Hydroverbindung, dem *2,3-Dichlor-4-oxynaphthsultam*, reduziert. In Eisessig mit Anilin behandelt, tauscht es 1 At. Chlor gegen den Rest $NH.C_6H_5$ aus; die entstehende Anilidoverbindung ist identisch mit dem aus dem *Monochlornaphthsultamchinon* erhaltenen *Anilid* (vgl. oben). Beim Chlorieren in Eisessiglösung nimmt das *Dichlornaphthsultamchinon* 2 At. Chlor auf und geht in das unten beschriebene *Tetrachlorketotetrahydronaphthsultam* über; die Addition erfolgt hier viel leichter als bei dem *Dichlornaphthochinon.*[2]) Sehr charakteristisch ist das Verhalten gegen Alkali, es geht rasch und fast quantitativ in *Chloroxynaphthsultamchinon* über, das in Form des roten Natriumsalzes erhalten wird. Mit *o-Phenylendiamin* gibt das *Dichlornaphthsultamchinon* ein *Phenazinderivat* (Formel XXIV).

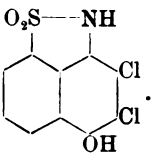
---

[1]) Aus Naphthsultamchinon dargestellt.

[2]) Zincke und Cooksey, diese Annalen 255, 369 (1909).

Digitized by Google

2,3-Dichlor-4-oxynaphthsultam
(2,3-Dichlor-4-naphthsultamhydrochinon),



Man löst das Dichlornaphthsultamchinon in siedendem Eisessig und setzt die zur Reduktion erforderliche Menge Zinnchlorürlösung auf einmal zu.[1]) Die Lösung wird hellgelb und das Reduktionsprodukt scheidet sich teilweise schon in der Hitze aus. Man läßt erkalten, verdünnt unter Zusatz von Salzsäure mit Wasser, saugt ab und krystallisiert aus Eisessig um.

Leicht läßt sich die Verbindung auch aus dem *Tetrachlorketotetrahydronaphthsultam* durch Reduktion darstellen.

Fast weiße Nadeln, welche bei 220° anfangen, sich dunkel zu färben und gegen 254° unter starker Zersetzung schmelzen. In Eisessig und in Alkohol ist die Verbindung in der Kälte schwer löslich, viel leichter löst sie sich in der Wärme.

0,1406 g gaben 0,1173 $BaSO_4$ und 0,1400 AgCl.

	Ber. für $C_{10}H_5O_3Cl_2NS$	Gef.
S	11,05	11,46
Cl	24,44	24,62

Von Salpetersäure wird die Oxyverbindung wieder zum Chinon oxydiert. Verdünnte Natronlauge und verdünnte Sodalösung lösen mit gelber Farbe; bei Anwendung konz. Lösungen (2n) scheidet sich das Natriumsalz gelb krystallinisch ab; in Wasser ist es leicht löslich. Salzsäure scheidet aus der Lösung einen grauen aufgequollenen Niederschlag ab.

Diacetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure dargestellt und aus Eisessig oder aus Alkohol umkrystallisiert. Vor dem Umkrystallisieren

[1]) Fügt man die Zinnchlorürlösung nach und nach hinzu, so bilden sich leicht blaue, ziemlich beständige Zwischenprodukte.

Digitized by Google

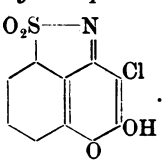
muß das Rohprodukt mit verdünntem Alkali geschüttelt werden, um noch vorhandene Oxyverbindung auszuziehen. Die Verbindung bildet weiße feine Nadeln vom Schmelzp. 205—206°; in Eisessig ist sie leicht löslich, in Alkohol löst sie sich schwer.

I. 0,1284 g, aus Eisessig umkrystallisiert, gaben 0,0993 AgCl.
II. 0,1098 g, „ Alkohol „ „ „ 0,0836 AgCl.

	Ber. für $C_{14}H_9O_5Cl_2NS$	Gef.	
Cl	18,96	19,13	18,81

Gegen wäßriges Alkali ist die Verbindung ziemlich beständig, mit alkoholischem tritt rasch Verseifung ein, die Lösung färbt sich rot.

2-Chlor-3-oxy-4-naphthsultamchinon,



Aus dem *Dichlornaphthsultamchinon* durch Einwirkung von Alkali dargestellt; auch aus dem *Pentachlortetrahydronaphthsultam*[1]) läßt es sich durch Behandeln mit Natriumacetat erhalten.

Das Dichlornaphthsultamchinon wird mit 5 Tln. 2n-Natronlauge sorgfältig verrieben, der entstehende rotbraune Brei noch einige Zeit unter häufigem Umrühren stehen gelassen und dann überschüssige konz. Salzsäure zugesetzt. Das ausgeschiedene Oxychinon wird abgesaugt und mit mäßig verdünnter Salzsäure ausgewaschen. Zum Umkrystallisieren eignet sich am besten Eisessig, doch muß zur Entfernung des beigemengten Kochsalzes mehrfach umkrystallisiert werden. An Stelle von Eisessig kann auch Benzol oder noch besser Xylol angewendet werden. Die Ausbeute ist gut.

Zur Darstellung aus dem Pentachlorderivat wird dieses mit 2 Tln. krystallisiertem Natriumacetat und 5 Tln.

[1] Diese Annalen **411**, 211 (1916).

Digitized by Google

Eisessig am umgekehrten Kühler gekocht. Es tritt tiefe Rotfärbung ein und neben Chlornatrium scheidet sich das Natriumsalz des Chloroxychinons aus. Nach etwa einstündigem Kochen läßt man erkalten, saugt die ausgeschiedenen Salze ab, löst in wenig heißem Wasser, filtriert und setzt ausreichend konz. Salzsäure zu; das Chloroxychinon scheidet sich aus und wird wie oben gereinigt. Die Ausbeute beträgt nur 35—40 Proz. der berechneten; die entstehenden Nebenprodukte bleiben in der Eisessiglauge gelöst.

Das *Chloroxynaphthsultamchinon* krystallisiert in kleinen, derben Nadeln von gelber Farbe, aus Benzol oder Xylol in kleinen Prismen. In Eisessig löst es sich ziemlich leicht, in Benzol schwerer. Eigenartige Lösungsverhältnisse zeigt die Verbindung, die sonst dem *Chloroxynaphthochinon* sehr gleicht, gegen Wasser und gegen Alkohol; in beiden Lösungsmitteln, namentlich in Wasser, löst sie sich mit tief roter Farbe, auf Zusatz von Salzsäure oder auch Salpetersäure fällt sie wieder unverändert aus (vgl. die Einleitung).

I. 0,1042 g gaben 0,0565 AgCl.
II. 0,1907 g „ 9,5 ccm Stickgas bei 13° u. 747 mm Druck.

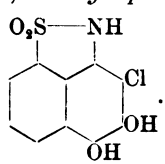
	Ber. für $C_{10}H_4O_4ClNS$	Gef. I	II
Cl	13,15	13,41	—
N	5,21	—	5,77

Zinnchlorür reduziert das *Chloroxynaphthsultamchinon* zum *Chlordioxynaphthsultam*; Soda und Natronlauge verwandeln es in das rote Natriumsalz, welches in Sodalösung (2 n) fast unlöslich ist, sich aber in viel Natronlauge mit schwach rötlicher Farbe löst; beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung rot. Mit Anilin entsteht in heißer alkoholischer oder essigsaurer Lösung nur das *Anilinsalz*, das sich in dicken roten Nadeln abscheidet; ein Austausch von Chlor oder der OH-Gruppe gegen einen Anilinrest findet hier ebensowenig statt, wie bei dem *Chloroxynaphthochinon*. In Chloroform- oder Eisessiglösung mit Chlor behandelt, geht die Chloroxyver-

Digitized by Google

bindung in das unten beschriebene *Dichlordiketoderivat* über. Eine Acetylverbindung konnte nicht erhalten werden. Salpetersäure wirkt oxydierend; näher untersucht ist das Oxydationsprodukt noch nicht; möglicherweise entsteht eine *Triketoverbindung* (Formel XVIII), entsprechend dem *Tetraketotetrahydronaphthalin.*[1]) Mit Phenylendiamin reagiert das *Chloroxynaphthsultamchinon* unter Bildung eines *Phenazins*, identisch mit dem aus dem *Dichlornaphthsultamchinon* erhaltenen (Formel XXIV).

2-Chlor-3,4-dioxynaphthsultam,



Man löst das *2-Chlor-3-oxynaphthsultamchinon* in siedendem Eisessig und setzt überschüssige Zinnchlorürlösung zu; die Reduktion tritt sofort ein. Die Lösung wird heller. Man läßt erkalten, setzt etwas verdünnte Salzsäure zu, saugt ab und krystallisiert aus Eisessig um.

Schwach gelbliche Nadeln, gegen 256° unter vorheriger Schwärzung und starker Zersetzung schmelzend, in Eisessig ziemlich löslich, leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol und in Chloroform.

0,1230 g gaben 0,0661 AgCl.

	Ber. für $C_{10}H_6O_4ClNS$	Gef.
Cl	13,07	13,28

Salpetersäure oxydiert die Dioxyverbindung wieder zum Chinon, doch geht die Oxydation leicht weiter. Mit Essigsäureanhydrid entsteht eine Diacetylverbindung, die NH-Gruppe wird nicht acetyliert. Von n-Sodalösung wird die Dioxyverbindung mit gelbroter Farbe gelöst; es tritt aber rasch Oxydation ein, die Lösung wird dunkelviolett und das Natriumsalz des Chloroxychinons

[1]) Zincke und Ossenbeck, diese Annalen **307**, 19 (1899).

Digitized by Google

scheidet sich aus. n-Alkali löst ebenfalls mit gelbroter Farbe, die bald in Grünviolett und schließlich in ein schwaches Rot übergeht; die Lösung wird nahezu farblos, sie enthält jetzt *Chloroxynaphthsultamchinon.*

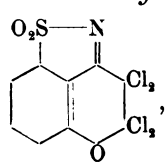
Diacetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure dargestellt und aus Eisessig umkrystallisiert. Weiße glänzende Nädelchen, bei etwa 285° unter Zersetzung und vorherigem Dunkelwerden schmelzend. In Alkohol ziemlich schwer löslich, leichter in Eisessig, namentlich in der Hitze. Verdünntes Alkali löst ohne Zersetzung mit gelber Farbe; die Lösung nimmt bald eine schmutzig-violette Farbe an und wird schließlich rötlich; sie enthält jetzt *Chloroxynaphthsultamchinon.*

0,1608 g gaben 0,0649 AgCl.

	Ber. für $C_{14}H_{10}O_6ClNS$	Gef.
Cl	9,97	9,98

Ketochloride des Tetrahydronaphthsultams.

2,3-Tetrachlor-4-ketotetrahydronaphthsultam,



, H_2O.

Aus dem eingangs beschriebenen *Aminonaphthsultam* durch erschöpfende Chlorierung dargestellt, entsteht auch bei der Einwirkung von Chlor auf *Naphthsultamchinon* und auf *2,3-Dichlornaphthsultamchinon* (siehe diese).

Man verteilt 1 Tl. salzsaures Aminonaphthsultam in 8 Tln. Eisessig, setzt auf 1 g salzsaures Salz 1 ccm konz. Salzsäure zu und leitet bis zur Sättigung Chlor ein. Die Lösung bleibt verschlossen 24 Stunden stehen, dann wird das Ausgeschiedene — ein Gemenge von Ketochlorid mit Salmiak — abgesaugt und durch Wasser vom Salmiak befreit. Die Eisessiglauge läßt man zum größten Teil abdunsten, preßt das Ausgeschiedene ab

Digitized by Google

und wäscht mit Wasser aus. Zur Reinigung wird das Ketochlorid aus Eisessig umkrystallisiert.

Das *2,3-Tetrachlor-4-ketotetrahydronaphthsultam* krystallisiert in farblosen glänzenden Blättchen oder schönen harten Tafeln, die 1 Mol. Wasser enthalten; es schmilzt bei 175°. In Eisessig und in Alkohol ist es ziemlich leicht löslich, Benzol löst es leicht, Benzin schwer.

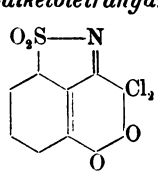
I. { 0,1818 g gaben 0,1192 $BaSO_4$.
  { 0,1495 g „ 0,2365 AgCl.
II. 0,1478 g „ 0,2343 AgCl.

	Ber. für $C_{10}H_3O_3Cl_4NS, H_2O$	Gef. I	Gef. II
S	8,89	9,00	—
Cl	39,29	39,11	39,20

I Aus der Aminoverbindung dargestellt, II aus Naphthsultamchinon.

Zinnchlorür reduziert das *Ketochlorid* zum *Dichloroxynaphthsultam*; aus Jodkalium macht es in essigsaurer Lösung Jod frei. Wäßriges Alkali wirkt in der Wärme energisch ein; unter Gasentwicklung findet weitgehende Zersetzung statt und flüchtige, eigenartig riechende Produkte entweichen. Wäßrig-alkoholisches Alkali löst rasch in der Kälte, wahrscheinlich unter Bildung der durch Formel XXI ausgedrückten Säure; auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich die entstandene Säure in feinen Nadeln ab.

2-Dichlor-3,4-diketotetrahydronaphthsultam,



, $2H_2O$.

Man verteilt das Chloroxynaphthsultamchinon in 10 Tln. Chloroform, leitet bis zur Sättigung Chlor ein und läßt 24 Stunden verschlossen stehen. Die Chloroxyverbindung geht in Lösung und ein Teil des entstandenen Diketochlorids scheidet sich in weißlichen Nadeln aus;

Digitized by Google

es wird abgesaugt, das Chloroform abdunsten gelassen, der Rückstand gut abgepreßt und zusammen mit der ersten Ausscheidung umkrystallisiert.

Auch in Eisessiglösung läßt sich das Diketochlorid darstellen, auf 1 Tl. Chloroxychinon wendet man 5 Tl. Eisessig an; die Hauptmenge der Diketoverbindung scheidet sich beim Chlorieren aus, der Rest bleibt im Eisessig gelöst, läßt sich aber durch Abdunsten meistens nicht gewinnen, der Rückstand ist in der Regel schmierig.

Zur weiteren Reinigung löst man am besten in wenig Eisessig, filtriert und setzt ausreichend konz. Salzsäure zu; das *Diketochlorid* scheidet sich dann in fast weißen Kryställchen aus. Kleinere Mengen lassen sich aus siedendem Toluol umkrystallisieren, man erhält gelbliche, durchsichtige Tafeln. Auch bei der Darstellung kann man das *Diketochlorid* in Tafeln erhalten, wenn man viel Chloroform anwendet, die mit Chlor gesättigte Lösung sofort filtriert und dann verschlossen stehen läßt.

Das *Dichlordiketoderivat* krystallisiert mit 2 Mol. H_2O in fast weißen Nadeln oder gelblichen Täfelchen; es schmilzt unter Zersetzung bei 195—196°. In Eisessig ist es leicht löslich, ebenso in Alkohol; Benzol, Toluol und Chloroform lösen es schwer.

I. 0,1709 g gaben 0,1180 $BaSO_4$.
II. 0,1691 g „ 0,1399 AgCl.
III. 0,1262 g „ 0,1060 AgCl.

	Ber. für $C_{10}H_3O_4Cl_2NS, 2H_2O$	Gef. I	II	III
S	9,41	9,48	—	—
Cl	20,85	—	20,46	20,77

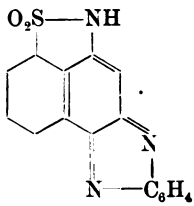
Durch vorsichtige Reduktion mit Zinnchlorür läßt sich das *Diketochlorid* wieder in das Ausgangsmaterial, in *Chloroxynaphthsultamchinon* überführen, bei stärkerer Einwirkung entsteht sofort *Chlordioxynaphthsultam.* Alkali und Soda lösen mit schwach gelber Farbe, beim Ansäuern der alkalischen Lösung tritt keine Abscheidung ein, Äther entzieht der sauren Lösung eine krystallinische Verbindung, der vielleicht Formel XXII zukommt. Auch

Digitized by Google

beim Kochen mit Wasser geht das *Diketochlorid* unter Zersetzung in Lösung. Mit *o-Phenylendiamin* reagiert es unter Bildung eines *Azins*, woraus sich ergibt, daß ein *o-Diketoderivat* vorliegt.

Phenazinderivate des Naphthsultams.

Naphthsultam-3,4-phenazin,



Man löst Oxynaphthsultamchinon in heißem Alkohol, setzt ausreichend o-Phenylendiamin zu und erhitzt einige Zeit zum Sieden. Die Bildung des Phenazins beginnt bald, es scheidet sich in schön roten Nadeln aus. Zur Reinigung krystallisiert man aus Eisessig um oder löst unter Zusatz von Ammoniak in siedendem Alkohol und säuert mit Salzsäure an, das Azin scheidet sich schön krystallisiert aus.

Schöne dunkelrote Nadeln, welche über 260° unter Zersetzung schmelzen, in Eisessig sind sie ziemlich löslich, in Alkohol lösen sie sich schwerer.

0,1512 g gaben 18,5 ccm Stickgas bei 18° und 737 mm Druck.

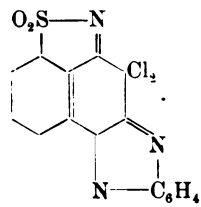
	Ber. für $C_{16}H_9O_2N_3S$	Gef.
N	13,71	13,69

Das *Naphthsultamphenazin* hat amphoteren Charakter; in Ammoniak und in verdünnten Alkalien löst es sich mit orangegelber Farbe; das *Natriumsalz* ist in Soda und in 2n-Alkali schwer löslich, in Wasser leicht löslich. Das *salzsaure Salz*, in alkoholischer Lösung dargestellt, bildet bräunlichgelbe, glänzende Nadeln, von Wasser und von Alkohol wird es zersetzt. Die *Acetylverbindung* krystallisiert aus Eisessig in gelblichweißen Nadeln, welche gegen 270° schmelzen.

Digitized by Google

Erhitzt man das Phenazin in Eisessig mit etwas Salpetersäure (1,4), so geht es in einen krystallinischen orangegelben Körper über, der ein gelbes, in Wasser lösliches Natriumsalz gibt. Untersucht ist die Verbindung noch nicht.

2-Dichlordihydronaphthsultam-3,4-phenazin,



Das Dichlordiketotetrahydronaphthsultam wird in 10 Tln. Eisessig gelöst und *in der Kälte* eine Lösung von 1 Tl. o-Phenylendiamin in 5 Tln. Eisessig zugesetzt.[1]) Nach kurzer Zeit scheidet sich das Azin in weißen, einen Stich ins Rötliche zeigenden Nadeln ab; es wird abgesaugt und gut mit Eisessig ausgewaschen.

In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist das *Azin* sehr schwer löslich, in heißem Nitrobenzol löst es sich und krystallisiert daraus in weißen, schwach rotstichigen Nadeln. Es schmilzt unter Zersetzung bei 265—266°.

I. 0,1379 g gaben 0,1028 AgCl.
II. 0,1142 g „ 11,4 ccm Stickgas bei 20° u. 752 mm Druck.

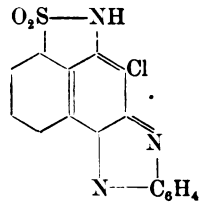
	Ber. für $C_{16}H_7O_2Cl_2N_3S$	Gef. I	Gef. II
Cl	18,90	18,86	—
N	11,23	—	11,31

Von Zinnchlorür wird das Azin reduziert, man erhält ein Derivat des *Naphthsultams* (vgl. die folgende Verbindung). Alkali löst es in der Kälte langsam mit rötlichgelber Farbe, auf Zusatz von Säure scheidet die Lösung einen braunvioletten Niederschlag ab. Konz. Schwefelsäure löst das Azin mit grünlicher Farbe.

[1]) Läßt man die Reaktion in der Wärme vor sich gehen, so tritt Reduktion ein und man erhält der Hauptsache nach die folgende Verbindung.

Digitized by Google

2-Chlornaphthsultam-3,4-phenazin.



Man übergießt die Dichlorverbindung mit Eisessig und setzt Zinnchlorür-Eisessiglösung zu; unter Dunkelfärbung tritt Lösung und Abscheidung eines braunen Körpers ein, der beim Erwärmen schwarz krystallinisch wird. Er stellt das *Zinndoppelsalz* dar, welches nach dem Absaugen durch Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure zersetzt wird; die freie Verbindung scheidet sich aus. Zur Reinigung wird sie in Eisessig verteilt, konz. Salzsäure bis zur Lösung zugesetzt, filtriert und mit Wasser ausgefällt. Auch durch Lösen in Alkali und Ausfällen mit Salzsäure läßt sie sich reinigen. Aus Nitrobenzol kann das *Azin*, wenn auch nur schlecht, umkrystallisiert werden.

Sehr gut läßt sich das *Azin* auch aus dem *Dichlornaphthsultamchinon* und dem *Chloroxynaphthsultamchinon* darstellen. Man löst die Verbindungen in heißem Alkohol, setzt ausreichend *o-Phenylendiamin* zu und kocht bis zur Abscheidung des Azins, das in schönen Kryställchen ausfällt; auf Zusatz von verdünnter Salzsäure erfolgt noch eine weitere Abscheidung.

Das *2-Chlornaphthsultamazin* bildet feine rotbraune, bronzeglänzende Nädelchen, welche sich über 290° zersetzen; in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es kaum löslich.

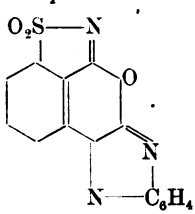
I. 0,0732 g gaben 0,0305 AgCl.
II. 0,1795 g „ 20,4 ccm Stickgas bei 24° u. 747 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_8O_2ClN_3S$	Gef. I	II
Cl	10,40	10,30	—
N	12,36	—	12,55

Digitized by Google

Die Phenazinverbindung hat schwach saure und schwach basische Eigenschaften; in Alkali löst sie sich mit rotbrauner Farbe, mit konz. Salzsäure bildet sich ein gelbes Salz, das durch Wasser sofort zersetzt wird; konz. Schwefelsäure löst die Verbindung mit tiefgrüner Farbe, auf Zusatz von wenig Wasser scheidet sich gelbrotes Sulfat aus, ein weiterer Zusatz bewirkt Spaltung des Salzes. Salpetersäure oxydiert das Azin zu einem chlorfreien *Ketophenazin* (vgl. die folgende Verbindung).

2-Ketodihydronaphthsultam-3,4-phenazin,



Das vorhin beschriebene *Chlornaphthsultamphenazin* wird in Eisessig verteilt, Salpetersäure (1,4 spez. Gew.) in nicht zu großer Menge zugesetzt und das Gemisch vorsichtig erhitzt. Die Oxydation tritt rasch ein und das Produkt scheidet sich krystallinisch ab. Ein großer Überschuß von Salpetersäure und zu langes Erhitzen muß vermieden werden, da sonst weitergehende Oxydation eintritt. Zur Reinigung wird aus Eisessig umkrystallisiert.

Gelbrote glänzende Blättchen oder breite Nädelchen, über 280° unter Zersetzung schmelzend, schwer löslich in Eisessig, sehr schwer in Alkohol; Zusatz von Salpetersäure erhöht die Löslichkeit.

0,1111 g gaben 0,0802 $BaSO_4$.

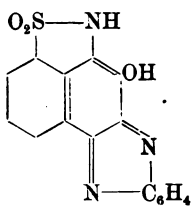
	Ber. für $C_{16}H_7O_3N_3S$	Gef.
S	9,98	9,91

Konz. Schwefelsäure löst die Verbindung mit gelbroter Farbe, auch in konz. Salzsäure ist sie etwas löslich, leichter löst sie sich in Salpetersäure (1,4), beim Erhitzen tritt Oxydation ein. Zinnchlorür reduziert zu der

Digitized by Google

entsprechenden Hydroverbindung (vgl. die folgende Verbindung). Alkali löst mit schwach gelber Farbe, auf Zusatz von konz. Salzsäure scheidet sich ein dicker, schmutzigweißer Niederschlag ab, der rötlich wird und sich in viel Salzsäure mit roter Farbe löst; beim Verdünnen mit Wasser fällt wieder ein grauweißer Niederschlag aus.[1])

2-Oxynaphthsultam-3,4-phenazin,



Man übergießt die Ketoverbindung mit Eisessig, setzt ausreichend Zinnchlorürlösung zu und erhitzt. Zunächst löst sich das Keton mit dunkelroter Farbe, die beim Erwärmen in Blauviolett übergeht, und dann scheidet sich das Reduktionsprodukt ab; durch Umkrystallisieren aus Eisessig wird es gereinigt.

Die *Oxyverbindung* bildet schmutziggrüne, kleine Täfelchen, die über 270° unter Zersetzung schmelzen; in Alkohol ist sie schwer löslich, leichter löst sie sich in Eisessig.

I. 0,1404 g gaben 0,0950 $BaSO_4$.
II. 0,1734 g „ 19,8 ccm Stickgas bei 18° u. 740 mm Druck.

	Ber. für	Gef.	
	$C_{16}H_9O_3N_3S$	I	II
S	9,91	9,30	—
N	13,02	—	12,82

Alkali löst die *Oxyverbindung* mit tief gelbgrüner Farbe; mit konz. Salzsäure entsteht ein dunkelrotes,

[1]) Das entsprechende Naphthalinderivat (Zincke und Wiegand, diese Annalen **286**, 79 [1895]) verhält sich ähnlich; es löst sich farblos in 2n-Natronlauge. Das entstehende Natriumsalz scheidet sich krystallinisch ab; mit Salzsäure gibt es einen rötlichen flockigen Niederschlag.

Digitized by Google

gegen kaltes Wasser ziemlich beständiges, salzsaures Salz, heißes Wasser zersetzt es sofort. In konz. Schwefelsäure löst sich die Oxyverbindung mit tief grüner Farbe, auf Zusatz von Wasser scheidet sich zunächst das rote schwefelsaure Salz ab, welches durch mehr Wasser zersetzt wird.

Diacetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure dargestellt und aus Eisessig umkrystallisiert. Gelbliche Nadeln, gegen 245—246° unter vorhergehendem Sintern schmelzend. In Eisessig ziemlich löslich, schwerer in Alkohol.

0,1155 g gaben 0,0689 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{20}H_{18}O_5N_3S$	Gef.
S	7,85	8,19

(Geschlossen den 2. September 1916.)

Digitized by Google

Digitized by Google

[Mitteilungen aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie in Berlin-Dahlem.]

Untersuchungen über die Anthocyane;

von *Richard Willstätter.*

(Eingelaufen am 15. Februar 1916.)

XI. Über das Anthocyan der rotblühenden Salviaarten;

von *R. Willstätter* und *E. K. Bolton.*

Einleitung.

Um in der Klasse der Anthocyane die Glieder von einfachster Zusammensetzung kennen zu lernen, begannen wir neben verschiedenen orangefarbigen Blumen und Früchten auch die leuchtend scharlachrot blühenden Salbeiarten zu untersuchen, nämlich Salvia coccinea L. und Salvia splendens Sello. Es zeigte sich dabei, wie in der ganzen Reihe dieser Arbeiten, daß trotz der unendlichen Mannigfaltigkeit in den Farbenerscheinungen der Pflanze nur eine kleine Zahl von verschiedenen zuckerfreien Farbstoffen in den Anthocyanen auftritt. Die Vorkommnisse des Pelargonidins, Cyanidins und Delphinidins gewinnen einige Mannigfaltigkeit durch die gelegentliche, mehr oder weniger weitgehende Methylierung und besonders durch die Natur, die Anzahl und die Bindungsweise der Zucker, mit welchen sie verbunden sind.

Das Salbeianthocyan gehört zu den Glukosiden des Pelargonidins, das wir zuerst aus der Pelargonie[1]), sodann aus gewissen Kornblumen[2]), bestimmten Sorten der

[1]) R. Willstätter und E. K. Bolton, Abhandlung IV, diese Annalen **408**, 42 (1914/15).

[2]) R. Willstätter und H. Mallison, Abhandlung X, diese Annalen **408**, 147, 149 (1914/15).

Digitized by Google

Dahlie[1]) und aus Astern[2]) isoliert haben und dessen Vorkommen wir auch in Gladiolen[3]), ferner in Radieschen[4]) nachweisen konnten. Das Pelargonidin ist aus Salviaanthocyan in schönen Krystallen erhalten und mit früheren Präparaten identifiziert worden. Das in den Salviaarten vorkommende Glukosid ist aber nicht identisch mit den bekannten Pelargonidinderivaten; es ist sogar in seinen Eigenschaften und seinem Verhalten davon merkwürdig verschieden. Das Blütenmaterial ist leider für die Gewinnung des Anthocyans nicht günstig und es stand uns nicht in ausreichender Menge zur Verfügung; auch begegneten wir bei der Krystallisation der im Folgenden beschriebenen Verbindungen ungewöhnlichen Schwierigkeiten. So kam es, daß wir mit dieser ersten Mitteilung über die Salviaanthocyane die interessante Aufgabe, die sie uns bieten, nur in unvollkommener Weise zu lösen vermögen. Wir sind nicht frei von der Besorgnis, daß von unseren Beobachtungen und den Erklärungen, die wir dafür geben, manches bei gründlicher Wiederholung und Fortsetzung der Arbeit zu verbessern sein wird. Ungeachtet dieser Gefahr sollen unsere Beobachtungen mitgeteilt werden, weil sie wesentlich Neues enthalten und damit sie für künftige Forschung nicht nutzlos bleiben.

Noch in einer anderen Hinsicht erscheint uns diese Abhandlung nicht befriedigend, nämlich in bezug auf die für die neuen Glukoside des Pelargonidins vorgeschlagene Nomenklatur, die vielleicht noch keine endgültige ist.

Das Salviaanthocyan, welches „Salvianin" genannt werden soll, bildet ein ganz gut krystallisiertes Pikrat, aber sein Chlorid scheidet sich zumeist als Öl ab und ist nie in krystallisiertem Zustand beobachtet worden Diesen Farbstoff isolieren wir am besten nach einem

[1]) Abhandlung X, S. 151 u. 162.
[2]) S. die nachfolgende Abhandlung XIII.
[3]) Vgl. in Abhandlung XII.
[4]) Unveröffentlicht.

Digitized by Google

hier zum ersten Male erprobten Verfahren, nämlich durch fraktionierte Extraktion aus salzsaurer Lösung mit Amylalkohol; die Reinigung wird durch Überführung in das Pikrat vollendet. Das Salvianin ist von komplizierter Zusammensetzung; den analytischen Ermittlungen haftet aber Unsicherheit an, da unser Material nur in erhärtetem Sirup von chlorwasserstoffsaurem Salze bestand. Außer zwei Zuckermolekülen scheint der Farbstoff noch eine weitere Komponente zu enthalten, bei der Spaltung mit siedender Salzsäure trat nämlich stets Malonsäure in bedeutender Menge auf. Das Salvianin ist nicht ein einfaches Diglukosid.

Wenn man dieses Anthocyan mit starker wäßriger Salzsäure mindestens einige Wochen lang stehen läßt, so wird es in ein normal zusammengesetztes Diglukosid umgewandelt, dessen Chlorid ebenso gut krystallisiert wie die meisten anderen Anthocyane. Das neue Glukosid, das wir „Salvinin" nennen, ist mit Pelargonin isomer und in wesentlichen Eigenschaften ihm ähnlich; es zeigt aber auch, wie die folgende kleine Tabelle erkennen läßt, deutliche Unterschiede, so vor allem seine prächtige gelbgrüne Fluorescenz in alkoholischen Lösungen, die weit stärker ist als die des Pelargonins.

	Pelargoninchlorid	Salvininchlorid
Krystallisation	feine Nadeln, enthaltend 4 H_2O	lange Nadeln, enthaltend 5 H_2O
Farbe in verdünnter Salzsäure	konz. orangerot, verdünnt orangegelb	konz. orangegelb, verdünnt gelb
Farbe in salzsaurem Alkohol	orangerot, schwach fluorescierend	orangegelb, stark florescierend

Bei der Spaltung des Salvinins durch Salzsäure in Pelargonidin und 2 Mole Glukose kann man ein Zwischenprodukt beobachten, welches hinsichtlich seiner Verteilung in Amylalkohol + Mineralsäure zwischen dem Diglukosid und seinem Anthocyanidin steht und dabei ganz verschieden ist von einer Mischung dieser beiden. Da

Digitized by Google

unser Vorrat von Salvinin zu gering war, haben wir genauer geprüft, wie sich Pelargonin bei der vorsichtigen Spaltung verhält; auch dabei tritt ein Zwischenprodukt auf, das wir in reinen Krystallen isoliert haben und als „Pelargonenin" beschreiben.[1]) Mit dem Zwischenprodukt aus Salvinin ist es anscheinend nicht identisch.

Das Pelargonenin ist ein Monoglukosid des Pelargonidins; während die zuckerfreie Verbindung nicht und das Pelargonin schwach fluoresciert, ist merkwürdigerweise dem Pelargonenin intensive Fluorescenz in alkoholischer Lösung eigen. Einem in der Natur vorkommenden, zweiten Monoglukosid des Pelargonidins, dem Callistephin, sind Willstätter und Burdick bei der Untersuchung der Sommeraster begegnet. In der XIII. Abhandlung werden die Unterschiede zwischen Pelargonenin und Callistephin angeführt, welche erheblich sind. Hier sei nur erwähnt, daß dem Callistephin die Fluorescenz in alkoholischer Lösung gänzlich fehlt.

Soweit es sich um die Isolierung des Pelargonidins und die Beobachtung des neuen Diglukosides Salvinin handelt, ist unsere Arbeit vollständig. Zwischen dem ursprünglichen Anthocyan und diesem Diglukosid gibt es aber ein interessantes Zwischenglied, das noch weitere Untersuchung erheischt. Es wird „Salvin" genannt. Wenn man die Lösung des Salviaanthocyans in Salzsäure längere Zeit stehen läßt, so bilden sich in ihr dunkelrote Öltröpfchen eines Chlorides, das allmählich in prachtvollen großen, taflig ausgebildeten Prismen krystallisiert. Wir halten es für unwahrscheinlich, daß das nur amorph erhaltene Salvianin identisch mit diesem Salvin und nur weniger rein sei; wir fanden nämlich zahlreiche nicht unerhebliche Unterschiede. Das krystallisierte Glukosid gab mit Pikrinsäure nur ölige Fällungen,

[1]) Die in der XVIII. Abhandlung von R. Willstätter und F. Weil beschriebene Bildung des Monoglukosides Chrysanthemin aus Mecocyanin war das erste Beispiel einer solchen partiellen Anthocyanhydrolyse.

Digitized by Google

das amorphe Glukosid hingegen ein hübsch kystallisierendes Pikrat. Salvianin gibt mit Soda und mit Alkalilauge blauere Lösungen; es scheidet beim Behandeln mit Wasser rote Flocken von basischem Salz ab, während Salvin einfach in Lösung geht. Auch zeigt Salvianin stärkere Fluorescenz als Salvin.

Das krystallisierte Chlorid verliert beim Trocknen im Vakuum, wie manches andere Oxoniumsalz, einen Teil des Chlorwasserstoffs; berechnet man deshalb die Analyse auf die salzsäurefreie Verbindung, so stimmt sie für die Formel des Diglukosides (Salvinin) — 2 Mol. Wasser, d. i. $C_{27}H_{26}O_{13}$. Es scheint daraus hervorzugehen, daß nicht 2 Mole von Glukose, sondern von einem der Formel $C_6H_{10}O_5$ entsprechenden Derivate derselben in der Verbindung enthalten sind. Mit dieser Besonderheit in der Zusammensetzung geht Hand in Hand eine Eigentümlichkeit im Verhalten, die auch Salvianin zeigt ebenso wie irgend ein Rohprodukt, das man aus einem Extrakt der Salviablüte erhalten kann. Das Salvin weist eine Verteilung zwischen verdünnter Säure und Amylalkohol auf, die höchst auffallend für ein Diglukosid wäre. Alle bisher untersuchten Verbindungen der Anthocyanidine mit 2 Molen Traubenzucker (auch Salvinin) geben beim Ausschütteln ihrer verdünnten Lösungen in Salzsäure mit Amylalkohol wenige Prozente Farbstoff an diesen ab, Salvin hingegen etwas mehr als die Hälfte, Salvianin ziemlich genau die Hälfte. Nur die Rhamnoglukoside haben sich bisher von den gewöhnlichen Diglukosiden in ihren Verteilungsverhältnissen unterschieden[1]), sie haben sich nämlich den Monoglukosiden genähert, aber ihre Verteilungszahl, d. h. der von Amylalkohol aufgenommene Bruchteil (gegen 10 Proz.), wird von den Verteilungszahlen des Salvianins und Salvins weit übertroffen.

Dieses Verhalten der beiden Salviaglukoside spricht wie die Analyse dafür, daß die Zahl der Hydroxyle in

[1]) Siehe R. Willstätter und E. H. Zollinger, Abh. XVI.

Digitized by Google

den Zuckerresten durch Austritt von Wasser vermindert ist. Die vollständige Spaltung des Glukosides erfordert energische Bedingungen; als wir diese durch Anwendung von etwa 3prozentiger Schwefelsäure soweit wie möglich milderten, wobei allerdings stundenlang gekocht werden mußte, da blieb die Drehung der Zuckerlösung beträchtlich zurück hinter dem nach ihrem Reduktionsvermögen berechneten Werte und die Drehung stieg bei weiterem Kochen der Zuckerlösung mit Salzsäure. In diesem Punkte ist aber unsere Arbeit unvollständig, sie wird hoffentlich durch künftige Untersuchungen vervollkommnet werden.

Es hat sich mithin ergeben, daß die roten Salviablüten ein Derivat des Pelargonidins enthalten, welches bei der Spaltung 2 Mole Glukose und Malonsäure geliefert hat. In seiner Verteilung zwischen Mineralsäure und Amylalkohol steht es zwischen den Anthocyanidinen und ihren bisher bekannten Glukosiden. Bei der Einwirkung von Salzsäure wurde aus dem ursprünglichen Anthocyan erhalten:

1. das in großen Prismen krystallisierende Salvin, dessen Zusammensetzung mit Vorbehalt durch die Formel $C_{27}H_{26}O_{13}$ (d. h. ein Pelargonin — 2 Mol. H_2O) ausgedrückt wird,
2. das mit Pelargonin isomere Salvinin,
3. das bekannte Pelargonidin.

Experimenteller Teil.

Verarbeitung der Blüten.

Die prächtig scharlachroten Blüten zweier Salbeiarten sind verarbeitet worden, nämlich Salvia coccinea L. und Salvia splendens Sello; von ersterer Art 1,8 kg (23 Proz. Trockengewicht), von der zweiten 3,5 kg (16 Proz. Trockensubstanz). Wir fanden in beiden das nämliche Anthocyan. Die Farbe des Extraktes läßt sofort auf ein Pelargonidinderivat schließen, stimmt aber

Digitized by Google

mit Pelargonin nicht überein. Am ehesten lassen sich Lösungen der Pelargonidinglukoside in 1prozentiger alkoholisch-wäßriger Salzsäure (von 80volum-prozentigem Alkohol) vergleichen, aber auch in diesem Medium ist bei geringer Schichthöhe das Anthocyan aus Salvia gelbstichiger als der Pelargonienfarbstoff. Die kolorimetrische Bestimmung mit Hilfe isolierten (amorphen) Salvianins ergab für die getrocknete Blüte von S. splendens etwa 6 Proz. Farbstoffgehalt.

Es war zweckmäßig, mit einer reichlichen Menge Eisessig, z. B. dem 10fachen Gewicht, die Blüten zu extrahieren, weil sonst durch ihren Wassergehalt sehr viele Begleitstoffe in die Lösung mitgeführt wurden. Nach einigen Tagen fällten wir aus dem schwach grün fluorescierenden, scharlachroten Filtrate das Anthocyan besser wie als Chlorid in der Form des Acetates durch Äther aus. Unter Vermeidung längeren Stehens wurde die Flüssigkeit von den Flocken dekantiert, nach dem Waschen mit Äther trockneten diese zu einem purpurroten Pulver (z. B. 20 g aus 1 kg Blüten).

Gewinnung des Salvianins.

Isolierung mittels des Pikrates. Um zu vermeiden, daß das Pikrat ölig ausfällt, wozu es neigt, arbeitet man in verdünnter Lösung. Wir nahmen 7,4 g Rohprodukt des Acetates in 600 ccm 0,05prozentiger Salzsäure auf und fügten zu der von ziemlich viel farblosen Flocken abfiltrierten Flüssigkeit 100 ccm gesättigter Pikrinsäurelösung. In einigen Stunden bildete sich der Niederschlag von amorphen braunroten Flocken. Das Pikrat verwandelten wir durch Lösen in methylalkoholischer Salzsäure und Fällen mit Äther in das salzsaure Salz, ein scharlachrotes Pulver (Präp. I).

Bei allen Umscheidungen fiel das Chlorid ölig aus, z. B. beim Erkalten der Lösung in 2prozentiger Salzsäure, bei vorsichtigem Versetzen der wäßrigen Lösung mit Salzsäure, beim Verdunsten der Lösung in Alkohol

Digitized by Google

und 7prozentiger Salzsäure. Wir lösten den Farbstoff (2,7 g) in chlorwasserstoffhaltigem Methylalkohol (100 ccm) und stellten die Flüssigkeit im Exsiccator über Äther auf, um Abscheidung in Fraktionen zu erzielen; auch dabei nahm die Substanz die Form eines zähen Öles an, das nach Befreiung von der Mutterlauge zu einer bräunlichroten, metallglänzenden Masse erhärtete. Die erste Fraktion (1,6 g) und die zweite (0,5 g) waren kolorimetrisch untereinander und mit dem Chlorid aus krystallisiertem Pikrat annähernd gleichwertig.

Isolierung durch fraktionierte Extraktion mit Amylalkohol. Es gelang, wenigstens das pikrinsaure Salz schön krystallisiert zu erhalten bei fraktioniertem Ausziehen des Anthocyans aus saurer Lösung mit Amylalkohol. Nach dem Waschen der sauren Lösung mit viel Amylalkohol wird durch weitere Mengen desselben das Anthocyan in besonders reinem Zustand aus der sauren Schicht extrahiert. Es ist dem Salvianin (und Salvin) zwar eigentümlich, aus wäßriger Schicht sehr stark in Amylalkohol überzugehen; aber beim Arbeiten in präparativem Maßstab, also mit konz. Lösungen, wird die Ausnützung dieser Verteilung durch die nur mäßige Löslichkeit in Amylalkohol erschwert.

Wir lösten 33 g Rohprodukt in 750 ccm 2prozentiger Salzsäure, brachten die Flüssigkeit mit 200 ccm 10prozentiger Säure auf eine Chlorwasserstoffkonzentration von etwa 3,5 Proz. und filtrierten von ungelösten Flocken. Die Lösung wurde mit Kochsalz versetzt und unter Nachfüllen von Salzsäure mehrere Male mit viel Amylalkohol ausgeschüttelt.

Der erste Auszug (2100 ccm) lieferte Anthocyan (1,1 g Chlorid) vom Reinheitsgrad etwa 68. Beim Versetzen des Amylalkohols mit dem doppelten Volumen Petroläther schied sich eine wäßrige Lösung des Farbstoffs aus, die wir mit Holzgeist verdünnten und von neuem mit Äther fällten.

Proben der sauren Mutterlauge lieferten nun krystalli-

Digitized by Google

siertes Pikrat. Wir gewannen weitere 7 Liter Amylalkohollösung und fällten sie mit dem doppelten Volumen Petroläther. Dabei schied sich in etwa 4 Stunden das Anthocyan in Form einer sauren wäßrigen Lösung ab, die auf 400 ccm verdünnt, mit Äther gewaschen und mit 50 ccm kalt gesättigter Pikrinsäurelösung versetzt wurde. Das Pikrat des Farbstoffs (0,9 g) krystallisierte in metallglänzenden, bräunlichroten, sehr *feinen Nadeln* aus. Das in der üblichen Weise daraus gewonnene Chlorid (0,74 g) ist aus methylalkoholischer Salzsäure umgeschieden worden. Wir lösten den Farbstoff in 75 ccm Holzgeist, fügten 20 ccm 7prozentiger wäßriger Salzsäure hinzu und ließen die Flüssigkeit mit Filtrierpapier bedeckt stehen. Das Chlorid fiel langsam als Öl aus, das sich nach dem Abgießen der Mutterlauge beim Stehen im Exsiccator in eine dunkelrote feste Kruste verwandelte (Präp. II).

Nach dem häufigen Ausschütteln mit Amylalkohol enthielt die saure Mutterlauge noch einen großen Teil des Anthocyans; sie wurde nun weiter mit 1 Liter Propylalkohol, der den Farbstoff viel reichlicher löst, extrahiert. Aus der propylalkoholischen Lösung erhielten wir beim Fällen mit Petroläther eine kochsalzhaltige wäßrige Schicht, die verdünnt und mit Pikrinsäure versetzt wurde. Das Pikrat (6,7 g) war ein braunrotes Pulver; das Chlorid daraus (5,5 g, Präp. III) schien kaum weniger rein zu sein als die anderen Präparate.

Salvianinchlorid.

Da dieses Farbsalz nicht krystallisiert erhalten wurde, kann über seine Zusammensetzung und Spaltung nur eine vorläufige Angabe gemacht werden.

0,2158 g (Präp. II, im Hochvak. bei 105° getr.) gaben 0,4282 CO_2 und 0,0895 H_2O.

0,1821 g (dass. Präp.) gaben 0,0324 AgCl.

	Gef.
C	54,12
H	4,64
Cl	4,40

Digitized by Google

Die Hydrolyse mit siedender 20prozentiger Salzsäure lieferte
(aus Präp. I) 35,3 u. 37,0 Proz. Pelargonidin ($C_{15}H_{11}O_5Cl.H_2O$)
(aus Präp. III) 37,6 Proz. „ „

Da hierbei von dem Anthocyanidin mehr gelöst blieb als bei der Spaltung des Pelargonins, so war es nötig, den Anteil in der Mutterlauge zu berücksichtigen; das Filtrat vom ausgeschiedenen Pelargonidinchlorid wurde zuerst mit Äther erschöpfend ausgezogen, dann mit Amylalkohol zur kolorimetrischen Bestimmung des Restes von Pelargonidin. Nach dem Entfernen des Amylalkohols mit gereinigtem Äther ist der Zucker nach Sonntag und Bertrand bestimmt worden. Das reduzierte Kupfer entsprach einem Glukosegehalt von 33,4 Proz. und von 29,5 Proz. Die polarimetrische Bestimmung stand damit genügend genau in Einklang und die Abscheidung in der Form des Osazons bestätigte die Identität des Traubenzuckers. Bei vorsichtigerer Hydrolyse des Anthocyans durch möglichst kurzes Erwärmen mit Säure blieb hingegen die Rechtsdrehung der Zuckerlösung hinter demjenigen Wert weit zurück, der nach der Bestimmung des Zuckers mit Fehlingscher Lösung zu erwarten stand. Es scheint also, daß in diesem Fall nicht Glukose selbst, sondern ein Derivat derselben, das weiterhin in die Glukose übergeht, abgespalten worden ist. Eine ähnliche Beobachtung wird unten beim krystallisierten Salvin erwähnt.

Durch das erwähnte Ausäthern konnte der sauren Zuckerlösung ein farbloses Spaltungsprodukt des Anthocyans entzogen werden. Seine Menge betrug 26,7 und 26,2 Proz. (aus Präp. I) und 24,6 Proz. (aus Präp. III) vom angewandten Glukosid. Der Äther lieferte beim Verdampfen ein krystallinisches Produkt, das in Wasser sehr leicht löslich war, dem aber etwas unlösliches Harz beigemischt war. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser lag reine Malonsäure vor, die durch Titration, Elementaranalyse und Verhalten beim Erhitzen identifiziert worden ist.

Digitized by Google

0,1403 g gaben 0,1800 CO_2 und 0,0493 H_2O.

	Ber. für $C_3H_4O_4$	Gef.
C	34,61	34,99
H	3,88	3,93

Beschreibung. Bei der Verteilung zwischen verdünnter Säure und Amylalkohol ist das Anthocyan noch viel mehr oberschichtig, mit einem kurzen Ausdruck, als die Monoglukoside. Aus der Lösung von 0,05 g Substanz in 5 ccm 2prozentiger Salzsäure wird von 5 ccm Amylalkohol $^1/_5$ aufgenommen. In diesem Falle ist wegen der beschränkten Löslichkeit das Bild von der Verteilung noch nicht richtig. Aus einer 50mal verdünnteren Lösung, nämlich von 0,01 g Chlorid in 50 ccm 0,5prozentiger Salzsäure, nimmt Amylalkohol (50 ccm) die Hälfte des Salvianins auf.

Mit dem krystallisierten Salvin ist das Salvianin kolorimetrisch gut vergleichbar, z. B. in 0,5prozentiger alkoholischer Salzsäure; die Farbstärke des Salvianins betrug fast $^2/_3$ von der des krystallisierten Farbstoffs.

In 100 ccm 4prozentiger Salzsäure lösten sich bei 20° 0,13 g Salvianinchlorid (getrocknet bei 100°). In sehr verdünnter, z. B. 0,5prozentiger Salzsäure löst sich das Chlorid sehr leicht mit einer Orangefarbe. Sie ist etwas rotstichiger als die Farbe einer Pelargoninlösung, während die Nuancen der alkoholischen Lösungen das umgekehrte Verhältnis zeigen. Mit Wasser zerfließt das Chlorid, aber es läßt sich nur mit wenig Wasser in Lösung bringen; beim Verdünnen mit mehr Wasser wird infolge hydrolytischer Dissoziation der Farbstoff in roten Flöckchen gefällt, die mit sehr viel Wasser eine farblose Lösung geben unter Umwandlung in Carbinol; Säurezusatz ruft die Farbe sofort wieder hervor. Die rosaroten Flöckchen des Anthocyans gehen leicht in Amylalkohol und liefern eine violettrote Lösung; sie zeigt beim Durchschütteln mit verdünnter Salzsäure Farbumschlag in gelberes Rot, zugleich tritt Fluorescenz auf,

Digitized by Google

die indessen schwächer ist als bei einer entsprechenden Pelargoninlösung.

Die saure Lösung wird mit Natriumacetat violettrot, mit Soda violett (etwas rotstichiger als Pelargonin), mit Natronlauge wird sie auch violett, weiterhin gelb und verdirbt rasch.

In chlorwasserstoffhaltigem Äthyl- und Methylalkohol löst sich Salvianinchlorid leicht mit gelblichroter Farbe, fluorescierend; diese Lösung wird auf Zusatz von Alkalien rein blau.

Salvinchlorid, $C_{27}H_{27}O_{13}Cl$ (?).

Das ursprüngliche Salviaanthocyan verwandelt sich bei der Einwirkung von Salzsäure in der Kälte ganz allmählich in ein zweites Glukosid, das träge, aber sehr schön krystallisiert. Wir erhielten die neue Verbindung häufig und unter verschiedenen Bedingungen, nämlich bei wochen- oder monatelangem Stehen einer Lösung des Anthocyanrohproduktes in verdünnter, z. B. 6prozentiger Salzsäure über Schwefelsäure oder über konzentrierter Salzsäure, am besten auf dieselbe Weise aus dem schon über sein Pikrat gereinigten Salvianin bei langem Stehen der verdünnt salzsauren Lösung im Salzsäureexsiccator, der von Zeit zu Zeit mit 30prozentiger Säure frisch beschickt wurde. Die ersten Ausscheidungen bestanden in Öltropfen, von welchen wir die Mutterlauge abfiltrierten. Dann bildeten sich von neuem, in dem Maße als der Chlorwasserstoffgehalt der Lösung anstieg, neue ölige Ausscheidungen, die sich sehr langsam in prachtvolle taflig ausgebildete Prismen (Fig. 1) von dunkelroter Farbe umwandelten. Die letzte Mutterlauge, die noch beträchtlich gefärbt war, lieferte immer ein drittes Glukosid, das unten beschrieben wird. Es gelang, das krystallisierte Farbsalz, auch Anteile, die noch öliges Chlorid enthielten, umzukrystallisieren durch Auflösen in chlorwasserstoffhaltigem Äthylalkohol, Vermischen mit 7prozentiger Salzsäure und langsames Eindunsten der

Digitized by Google

Flüssigkeit bei mindestens wochenlangem Stehen. Dabei bildeten sich fast würfelförmige Tafeln, die man nicht mit verdünnter Salzsäure waschen kann, da sie damit

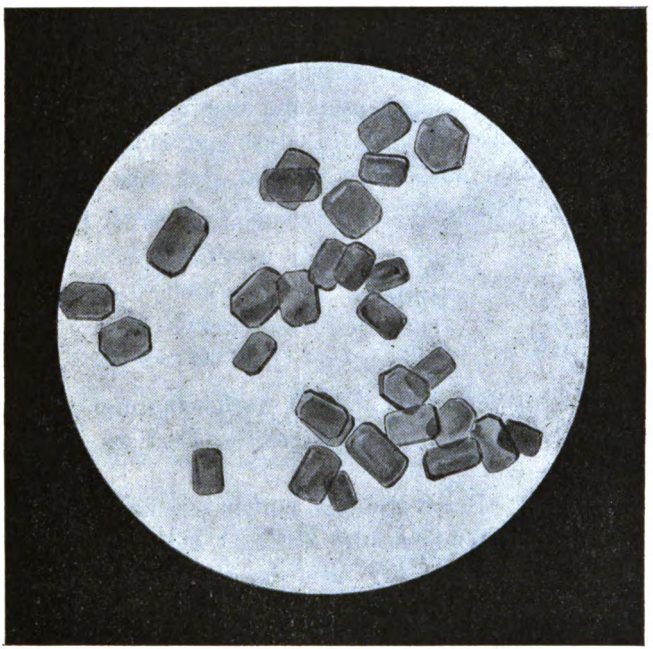


Fig 1.

zerfließen, sondern nur zwischen Fließpapier abpressen darf.

Das Salz enthält Krystallwasser; es verliert 10 Proz. seines Gewichts beim Trocknen, $^4/_5$ davon schon im Exsiccator.

I. Präp. 0,2637 g verloren im Exsiccator 0,0199 und bei 105° im Vakuum weitere 0,0047 g.
II. Präp. 0,3656 g verloren im Exsiccator 0,0298 und bei 105° im Vakuum weitere 0,0074 g.
I. Präp. 0,1294 g (getr.) gaben 0,2633 CO_2 und 0,0555 H_2O.
I. „ 0,0967 g „ „ 0,0180 AgCl.
II. „ 0,1461 g „ „ 0,2976 CO_2 und 0,0632 H_2O.

Digitized by Google

	Gef. I	Gef. II
C	55,50	55,55
H	4,80	4,84
Cl	4,60	—

Da das Chlorid ebenso wie einige andere Anthocyane beim Trocknen auch Chlorwasserstoff verloren hat, so ergibt sich die Zusammensetzung des Salvins erst durch Umrechnung der Elementaranalyse auf chlorwasserstoffreie Substanz; das Salvin scheint sich vom Pelargonin durch den Mindergehalt von 2 Mol. Wasser zu unterscheiden.

	Ber. für $C_{27}H_{26}O_{13}$	Gef. I	Gef. II
C	58,04	58,24	58,31
H	4,70	4,90	4,94

Es wird vermutet, daß das Anthocyan nicht Glukose selbst, sondern ein wasserärmeres Derivat derselben enthält.

Spaltung. Bei 3 Minuten langem Kochen des Salvins mit 20prozentiger Salzsäure entsteht neben Pelargonidin Glukose; die Werte für diese waren aber zu niedrig; die Reaktionen auf Pentosen fielen negativ aus. Durch Ausäthern ließ sich eine kleine Menge saurer Substanz extrahieren, anscheinend hatte das angewandte Präparat, das keines von den reinsten war, noch eine Beimischung des amorphen Glukosides enthalten.

0,3272 g bei 105° getrocknetes Glukosid gaben 0,1894 g, d. i. 58 Proz. Pelargonidinchlorid (krystallwasserhaltig) und Glukose a) durch Bestimmung mit Fehlingscher Lösung 0,1330 g = 40,7 Proz., b) nach polarimetrischer Bestimmung 0,1255 g = 38,4 Proz.

Bei der mit 3prozentiger Schwefelsäure ausgeführten gelinderen Hydrolyse erhielten wir eine Zuckerlösung, deren Drehung im Verhältnis zum Reduktionsvermögen zunächst zu schwach war, aber bei weiterer Einwirkung von Salzsäure in der Wärme erheblich anstieg. Diese Erscheinung erfordert genauere Untersuchung.

Das Anthocyan ist mit verdünnter Schwefelsäure

Digitized by Google

ziemlich schwierig zu hydrolysieren: mit 30prozentiger Säure mußte man 10, mit 20prozentiger 15 Minuten, mit 3prozentiger $3^1/_2$ Stunden kochen, bis die Pelargonidinbildung vollständig war.

Beschreibung des Salvinchlorides. Der krystallisierte Farbstoff löst sich sehr leicht in Wasser ohne Abscheidung von basischem Salz (Unterschied von Salvianin) mit orangeroter, in verdünnter Salzsäure mit orangegelber Farbe. Zum Unterschied von Pelargonin, der namentlich bei dünner Schicht sehr deutlich wird, ist Salvin in wäßriger Salzsäure (wie Salvianin) röter, in chlorwasserstoffhaltigem Alkohol gelber, in letzterem aber etwas rotstichiger als Salvianin. Die Löslichkeit in Äthyl- und Methylalkohol ist groß. In alkoholischer Lösung zeigt Salvinchlorid gelbe Fluorescenz, die schwach ist, schwächer als bei Pelargonin und bei dem amorphen Salvianin. Die verdünnte wäßrige Lösung des Farbsalzes entfärbt sich durch Carbinolbildung.

Die wäßrige oder saure Salvinlösung zeigt mit Natriumacetat, Natriumcarbonat und Alkalilauge andere Erscheinungen als Salvianin. Sie gibt nämlich mit essigsaurem Natrium einen Niederschlag von violetten Flocken, sie schlägt mit Soda in rotviolett um, mit Natronlauge ebenfalls, die Lösung in Lauge wird rasch gelb.

Mit Pikrinsäure gibt das Glukosid eine ölige Fällung, mit Bleiacetat violette Flocken.

Ähnlich wie bei Salvianin und von den anderen Anthocyanen unterscheidend ist die Verteilung zwischen wäßriger Säure und Amylalkohol; das Glukosid geht aus hinlänglich verdünnter Lösung auffallend stark in Amylalkohol über. 0,01 g in 50 ccm 0,5prozentiger Salzsäure gelöst, gaben an dasselbe Volumen Amylalkohol etwas mehr als die Hälfte (57 Proz.) ab.

Salvininchlorid, $C_{27}H_{31}O_{15}Cl$.

Das mit Pelargonin isomere Diglukosid entsteht bei der Einwirkung von Salzsäure auf das Anthocyan aus

Digitized by Google

Salvia neben (oder nach) dem Salvin; es findet sich nach dem Auskrystallisieren der derben Tafeln und Prismen in der salzsauren Mutterlauge zusammen mit wenig Pelargonidin. In der Salviablüte scheint das Diglukosid nicht vorzukommen. Wir untersuchten 150 g Blüten von Salvia splendens; das Rohprodukt von Acetat des Anthocyans (2,5 g) wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Amylalkohol eine Anzahl von Malen extrahiert. Die Prüfung des ersten Auszugs ergab, daß er von Pelargonidin frei war. Nach erschöpfendem Extrahieren enthielt die saure Schicht nur ein wenig Anthocyan vom Verhalten eines normalen Diglukosides; dieses besaß aber nicht die starke Fluorescenz in Alkohol wie Salvinin und seine saure Lösung war mehr rot in der Nuance. Der kleine Anteil von Diglukosid aus der Blüte stimmt vielmehr in den Eigenschaften mit Pelargonin überein.

Bei der Gewinnung der Krystalle von Salvin erkennt man die Bildung des Salvinins daran, daß die salzsaure Mutterlauge, welche noch eine beträchtliche Menge Farbstoff enthält, ein ganz anderes Verhalten gegen Amylalkohol zeigt als eine Salvinlösung. Der Farbstoff in dieser stark sauren Flüssigkeit geht bei der Verteilungsprobe fast gar nicht in Amylalkohol über, verhält sich also in dieser Beziehung wie Pelargonin.

Sättigt man die salzsaure Lösung mit Amylalkohol, so krystallisiert in einigen Tagen das Diglukosid in langen Nadeln aus (Fig. 2); wir erhielten es auf diese Weise regelmäßig bei der Darstellung des Salvins. Um das Präparat von etwas beigemischtem Salvin und Pelargonidin zu reinigen, wurde es in 1prozentiger Salzsäure (0,3 g in 30 ccm) gelöst, mit Amylalkohol wiederholt ausgeschüttelt, filtriert und auf einen Chlorwasserstoffgehalt von 2 Proz. gebracht. Das Salvininchlorid scheidet sich nun in einem Tage fast quantitativ aus; die schönen Nadeln des Chlorids wurden mit Salzsäure und dann mit Äther gewaschen.

Digitized by Google

Das Salvininchlorid läßt sich sehr gut umkrystallisieren, entweder durch Auflösen in 0,5prozentiger Salzsäure und Sättigen der Flüssigkeit mit Amylalkohol oder

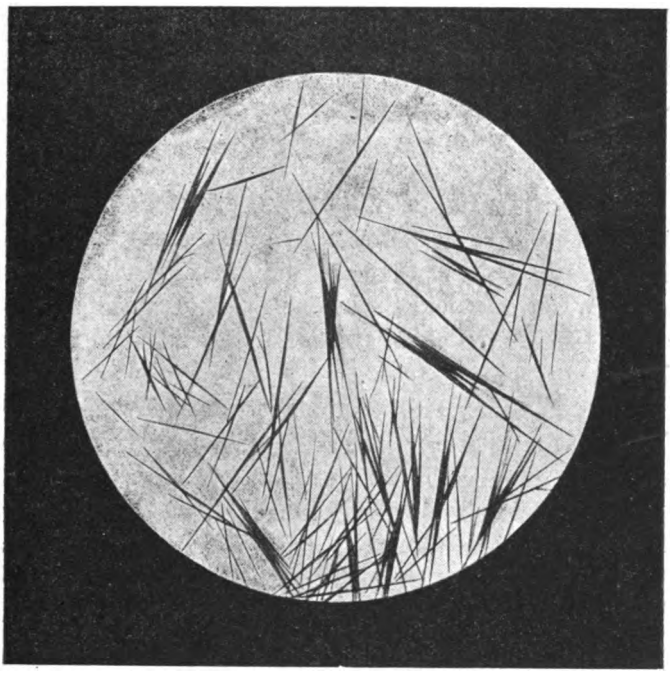


Fig. 2.

durch Aufnehmen in warmer 2prozentiger Salzsäure beim Erkalten krystallisieren prächtige einheitliche Nadeln (Präp. für die zweite Krystallwasserbestimmung).

I. Präp. 0,1450 g verloren im Exs. 0,0180 g.
II. Umkr. Präp. 0,3320 g verloren im Exs. 0,0412 g.

	Ber. für	Gef.	
	$C_{27}H_{31}O_{15}Cl.5H_2O$	I	II
$5H_2O$	12,48	12,49	12,41

Unter gleichen Bedingungen, nämlich aus erkaltender Lösung in 2prozentiger Salzsäure, krystallisiert Pelargonin als Hydrat mit 4 Molen H_2O, wie bei der früher beschriebenen Krystallisation aus methylalkoholischer Salzsäure.

Digitized by Google

0,2967 g Pelargoninchlorid verloren im Exs. 0,0262 g und im Vakuum bei 105° noch 0,0042 g.

	Ber. für $C_{27}H_{31}O_{15}Cl.4H_2O$	Gef.
$4H_2O$	10,25	10,25

Zur Analyse des Salvinins diente das umkrystallisierte Präparat.

0,0691 g gaben 0,1304 CO_2 und 0,0344 H_2O.

	Ber. für $C_{27}H_{31}O_{15}Cl$	Gef.
C	51,37	51,47
H	4,95	4,89

Von Salvin ist das Salvinin gänzlich verschieden in der erwähnten Verteilung zwischen Säure und Amylalkohol, die bei ihm normal diglukosidisch ist. Auch zwischen Salvinin und Pelargonin gibt es ziemlich große Unterschiede, obwohl sie nur durch verschiedene Bindung des Zuckers bedingt sind.

In verdünnter Salzsäure zeigt Salvinin weniger rote Farbe. Die konzentriertere Lösung in 0,5prozentiger Säure ist orangegelb, die verdünnte gelb (zitronengelb), Pelargonin ist konzentriert orangerot, verdünnt orangegelb. Noch mehr rot ist in der salzsauren Lösung das Monoglukosid Pelargonenin, am meisten rot in dieser Reihe das Pelargonidin. Die Reihenfolge ist also Salvinin, Pelargonin, Salvin, Pelargonenin, Pelargonidin.

Beim Durchschütteln mit Amylalkohol gibt die saure Salvininlösung dem Amylalkohol gelbgrüne Fluorescenz, diese ist hier und in anderen alkoholischen Lösungen viel intensiver als bei Pelargonin. Am besten löst man die Farbstoffe für diesen Vergleich in wenig heißer alkoholischer Salzsäure und verdünnt mit Amylalkohol. Mäßig starke Lösungen in 1prozentiger methylalkoholischer Chlorwasserstoffsäure von Salvinin sind orangegelb mit starker Fluorescenz, von Pelargonin orangerot mit schwacher Fluorescenz, von Pelargonenin rot mit beträchtlicher Fluorescenz, von Pelargonidin rot (noch etwas bläulicher rot) ohne Fluorescenz.

In sehr verdünnter (äthyl-)alkoholischer Salzsäure sind die Nuancen noch blaustichiger, Salvinin, welches

Digitized by Google

immer das gelbstichigste bleibt, erscheint hier gelblichrosa, Pelargonidin violettstichig rot.

Salvininchlorid löst sich ähnlich wie Pelargonin in Wasser beträchtlich; die im ersten Augenblick orangefarbige Lösung und auch ungelöste Anteile wurden infolge hydrolytischer Dissoziation des Chlorides rasch violett. Auf Zusatz von viel Wasser erfolgte Entfärbung.

In Methylalkohol ist das Chlorid beträchtlich löslich, viel mehr als in Äthylalkohol; beim Verdünnen mit viel Methylalkohol wird auch diese Lösung violett und weiterhin farblos.

In 1- bis 2prozentiger Salzsäure ist das Glukosid in der Kälte schwer, beim Erwärmen leicht löslich. Es krystallisiert daraus wie Pelargonin rasch und sehr gut in langen, purpurroten Nadeln. Auch in 7prozentiger Schwefelsäure ist der Farbstoff in der Kälte sehr wenig, in der Wärme leicht löslich und er krystallisiert daraus schön in Büscheln von Nadeln.

Eine charakteristische Eisenchloridreaktion zeigt Salvinin nicht. Mit Pikrinsäure liefert es einen Niederschlag von scharlachroten Flocken.

Das Salvininchlorid sintert bei 167° und schmilzt bei 168° unter Zersetzung.

Spaltung des Salvinins.

Von 10—20prozentiger Salzsäure wird Salvinin beim Kochen sehr leicht gespalten, die Farbe der sauren Lösung schlägt von gelb in orangerot um. Man kann beobachten, daß dabei ein Monoglukosid als Zwischenprodukt auftritt. Nach 20 Sekunden langem Sieden mit 10prozentiger oder nach 10—15 Sekunden mit 20prozentiger Säure zeigt ein großer Anteil das Verteilungsverhalten zwischen Säure und Amylalkohol wie Pelargonenin. Das Monoglukosid aus Salvinin scheint mit dem aus Pelargonin nicht identisch zu sein, die amylalkoholische Lösung des ersteren ist etwas gelbstichiger, mehr

Digitized by Google

erdbeerfarbig, und sie scheint noch stärkere grüngelbe Fluorescenz zu besitzen.

Das Salvin wird schwieriger gespalten; 20 Sekunden mit 10prozentiger Salzsäure gekocht, ist es noch wenig verändert. Infolgedessen ist ein monoglukosidisches Zwischenprodukt nur in kleinem Betrag zu erhalten. Wenn man eine kleine Probe mit 20prozentiger Salzsäure 20 Sekunden bis zum Beginn des Siedens erwärmt und 40 Sekunden kocht, so geht in den Amylalkohol zunächst hauptsächlich Pelargonidin über, bei weiterem Ausschütteln der sauren Schicht aber auch etwas Monoglukosid, das beträchtlich fluoresciert.

Bei der Spaltung des Salvinins wurde neben Pelargonidin reine Glukose gebildet.

I. Präp. 0,2655 g (getr.) gaben 0,1474 g Pelargonidinchlorid und Glukose a) mit Kupferlösung bestimmt 0,1217 g, b) polarimetrisch 0,1141 g (52,6 ccm, $l = 4$, $\alpha_D = + 0{,}487^0$).

II. Umkryst. Präp. 0,2152 g (getr.) gaben 0,1235 g Pelargonidinchlorid und Glukose a) mit Kupferlösung bestimmt 0,1078 g b) polarimetrisch 0,0976 g (50 ccm, $l = 4$, $\alpha_D = + 0{,}414^0$).

	Ber. für	Gef.			
	$C_{27}H_{31}O_{15}Cl$	I		II	
$C_{15}H_{11}O_5Cl + H_2O$	51,47	55,5		57,4	
		a	b	a	b
$2C_6H_{12}O_6$	57,11	45,8	45,5	50,1	45,4

Pelargonidin.

Das Anthocyanidin aus den verschiedenen oben beschriebenen Glukosiden stimmt mit Pelargonidin überein. Es krystallisierte in den charakteristischen, dunkelroten Prismen (Fig. 3) und war in Wasser beträchtlich, aber doch ziemlich schwer löslich mit gelbroter Farbe, in Alkohol sehr leicht, in verdünnter Salzsäure kalt schwer (doch viel löslicher als Cyanidin), heiß ziemlich leicht löslich.

0,2398 g (exsiccatortr.) verloren im Vakuum bei 105° 0,0133 g.

Ber. für $C_{15}H_{11}O_5Cl.H_2O$		Gef.
H_2O	5,55	5,58

Digitized by Google

0,1070 g (wasserfrei) gaben 0,2295 CO_2 und 0,0356 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{11}O_5Cl$	Gef.
C	58,72	58,95
H	3,62	3,60

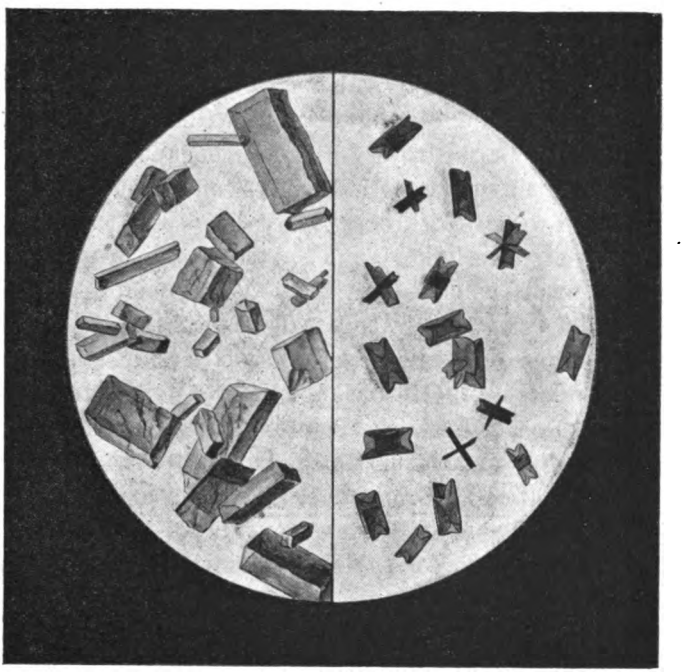


Fig. 3.

Pelargonenin, Monoglukosid des Pelargonidins.

Bei der Spaltung des Pelargonins durch siedende 20prozentige Salzsäure schlägt die Farbe von orangegelb in gelbrot um. Das Diglukosid geht aus der sauren Lösung nur spärlich in Amylalkohol über, das Anthocyanidin vollständig; das erstere zeigt schwache, letzteres keine Fluorescenz. Unterbricht man das Sieden der salzsauren Lösung schon nach 20—40 Sekunden, so beobachtet man beim Durchschütteln mit Amylalkohol die reichliche Bildung eines schönen Zwischenprodukts, dessen amylalkoholische Lösung starke gelbgrüne Fluorescenz

Digitized by Google

zeigt. In seiner Verteilung zwischen Säure und Amylalkohol entspricht dieses den schon bekannten Monoglukosiden.

Zur Gewinnung des Pelargonenins ließen wir auf Pelargonin konzentrierte Salzsäure in der Kälte einwirken. Wir lösten z. B. 7 g ziemlich reines Pelargoninchlorid in 250 ccm konz. Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur und filtrierten die Flüssigkeit durch Glaswolle. Die Abscheidung scharlachroter Flocken begann bald; nach 18 Stunden filtrierten wir 1,6 g ab und verdünnten das Filtrat mit weiteren 100 ccm Säure. Ein in drei Tagen gebildeter zweiter Niederschlag (2 g) von bräunlichroter Farbe enthält zwar schon etwas mehr Pelargonidin, ist aber gleichfalls brauchbar, wenn man das rohe Monoglukosid in der unten beschriebenen Weise mit Hilfe von Amylalkohol reinigt. Die Mutterlauge lieferte nur Pelargonidin.

Das Rohprodukt von Pelargonenin wird in 600 ccm chlorwasserstoffhaltigem Holzgeist in der Kälte gelöst und mit 200 ccm 4prozentiger wäßriger Salzsäure versetzt; beim Stehen fällt das Monoglukosid in amorphen Flocken aus (1,75 g); es ist noch nicht frei von Pelargonidin. Die Mutterlauge liefert bei längerem Stehen eine zweite Ausscheidung, die viel mehr Pelargonidin enthält.

Eine nützlichere Reinigung, die wohl am besten schon mit dem Rohprodukt vorzunehmen wäre, besteht darin, daß man die Lösung in verdünnter Salzsäure mit Amylalkohol wäscht, wobei Pelargonidin quantitativ extrahiert wird, während Pelargonenin sich zwischen beiden Schichten verteilt. Der in der wäßrigen Schicht zurückbleibende Anteil des Monoglukosides ist einheitlich und eine weitere Menge des Monoglukosides läßt sich dem von Amylalkohol aufgenommenen Gemisch durch Ausschütteln mit verdünnter Säure entziehen.

Von dem einmal umgefällten Pelargonenin wurden 1,3 g in 150 ccm 0,05prozentiger Salzsäure aufgelöst und einmal mit 100 ccm, ein zweites Mal mit 75 ccm Amyl-

Digitized by Google

alkohol ausgeschüttelt. Dabei mußte rasch gearbeitet werden, um die Ausscheidung von Farbsalz aus der wäßrigen Lösung zu vermeiden. Diese wurde dann mit etwas konzentrierter Säure auf einen Gehalt von 2 Proz. Chlorwasserstoff gebracht. Das Pelargoneninchlorid fiel in Flocken aus; durch Umkrystallisieren aus viel warmer 2 prozentiger Salzsäure gewannen wir es in schönen scharlachroten Nadeln, welche 2 Mol. Wasser enthalten und die Hälfte davon im Exsiccator verlieren.

0,1324 g verloren im Exsiccator 0,0053 g und im Vakuum bei 105° 0,0050 g.

	Ber. für $C_{21}H_{21}O_{10}Cl.2H_2O$	Gef.
$2H_2O$	7,00	7,78

0,1187 g gaben 0,2361 CO_2 und 0,0503 H_2O.

	Ber. für $C_{21}H_{21}O_{10}Cl$	Gef.
C	53,77	54,25
H	4,52	4,47

0,1670 g gaben bei der Hydrolyse mit 20prozentiger Salzsäure 0,1202 g Pelargonidinchlorid und 0,0538 g Glukose (mit Fehlingscher Lösung bestimmt).

	Ber. für $C_{21}H_{21}O_{10}Cl$	Gef.
$C_{15}H_{11}O_5Cl.H_2O$	69,1	72,0
$C_6H_{12}O_6$	38,4	32,2

Das Pelargonenin ist in Wasser und in verdünnter Salzsäure in der Kälte recht schwer löslich; wir fanden z. B. in 0,5prozentiger Salzsäure bei 18° in 100 ccm gelöst:

2 mg Pelargoneninchlorid,
1,3 mg Pelargonidinchlorid, hingegen
38 mg Pelargoninchlorid.

Auch in 7prozentiger Schwefelsäure ist das Monoglukosid in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich. In chlorwasserstoffhaltigem Methylalkohol löst es sich leicht, in Äthylalkohol ziemlich leicht, leichter als Pelargonin. Seine Farbe in salzsaurer Lösung ist gelblichrot, und zwar gelber als die von Pelargonidin, weniger gelb, mehr blaustichig rot als Pelargonin. Auch in den chlorwasserstoffhaltigen Alkoholen steht das

Digitized by Google

Monoglukosid hinsichtlich der Farbe zwischen Pelargonin und Pelargonidin, aber nicht in bezug auf die Fluorescenz, die weitaus stärker ist als beim Diglukosid.

Die saure Lösung des Pelargonenins schlägt mit Soda wie auch mit Natronlauge in Violett und weiter in Violettblau um, während Pelargonidin reines Blau gibt; die veilchenblaue Farbe ist bei diesem Glukoside beständiger als bei der zuckerfreien Verbindung. In alkoholisch-alkalischen Lösungen gibt auch Pelargonenin reines Blau.

Mit Bleizucker fällt aus alkoholischer Lösung ein blaues Salz nieder. Mit Pikrinsäure bildet Pelargonenin bei langsamer Abscheidung aus schwach salzsäurehaltiger Lösung eine in langen Nadeln krystallisierende Verbindung. Mit Eisenchlorid beobachtet man keine Farbreaktion.

XII. Über ein Anthocyan der Winteraster (Chrysanthemum);

von *R. Willstätter* und *E. K. Bolton.*

In zahlreichen scharlachroten und roten Sorten von Chrysanthemum indicum L., die im Herbst und Winter blühen (Winteraster), findet sich eine noch unbekannte Verbindung des Cyanidins mit einem Molekül Glucose. Wir haben dieses Anthocyan aus dunkelroten Gartenchrysanthemen in Krystallen isoliert und schlagen dafür den Namen „Chrysanthemin“ vor. Es ist mit dem Galaktoside Idaein der Preiselbeere isomer und steht ihm im Verhalten und in den Eigenschaften sehr nahe; immerhin fehlt es nach dem genaueren Vergleich nicht an unterscheidenden Merkmalen, namentlich in den Löslichkeitsverhältnissen.

Digitized by Google

Die außerordentliche Verbreitung des Cyanidins unter den Anthocyanen tritt mehr und mehr zutage. Wie in der Arbeit (XIV.) über die Farbstoffe der Kirsche und Schlehe ausgeführt wird, findet sich das Cyanidin sehr häufig in der Form von Diglucosiden, von welchen wir bisher vier verschiedene kennen gelernt haben. Weniger häufig, doch auch nicht selten, begegnen wir Monoglucosiden des Cyanidins. Die vollständigere Untersuchung der verschiedenen Formen, in welchen ein Anthocyanidin in der Natur verbreitet ist, dient mehreren Zwecken. Die Methoden für die Isolierung dieser empfindlichen Pflanzenfarbstoffe werden an Hand immer neuer Beispiele ausgestaltet und verbessert. Die Kenntnis der verschiedenen, vielleicht einmal aller möglichen Glucoside eines Anthocyanidins ist zur Beurteilung der feineren Struktureinzelheiten, wie z. B. für die Bestimmung des Ortes der Zuckergruppe, von Wert und sie bereitet die Synthese der Anthocyane vor, welche mit einer Anzahl möglicher Fälle bei der Kuppelung von Glucose und Anthocyanidin zu rechnen hat.

Während wir mit der Untersuchung des Chrysanthemins beschäftigt waren, haben Willstätter und Burdick aus der Aster (Sommeraster) auch ein Monoglucosid des Cyanidins gewonnen, das mit Chrysanthemin nicht identisch, aber ihm sehr ähnlich ist, das Asterin (Abh. XIII). Die beiden Anthocyane geben dieselbe intensiv blaue Eisenreaktion wie Cyanin. Während aber Cyanin mit Soda eine kornblumenblaue Lösung liefert, werden die beiden Monoglucoside mit Soda nur violett. Es fehlt nun zur Vervollständigung der Reihe noch ein dem Cyanin entsprechendes Monoglucosid mit blauer Sodareaktion und blauer Eisenchloridreaktion. Letztere beruht wahrscheinlich auf der Nachbarstellung der freien Hydroxyle im Protocatechureste; denn Pelargonidin mit dem Oxyphenylrest und beispielsweise Malvidin mit dem in Mittelstellung methylierten Pyrogallolreste geben keine Eisenreaktion. Man hätte vermuten können, daß

Digitized by Google

die Bildung von blauem Alkalisalz mit Soda auf dem Vorhandensein des freien Hydroxyls im Pyryliumkern beruhte. Aber es sind nun mehrere Tatsachen bekannt, die dieser Erklärung im Wege stehen, vor allem das Auftreten der isomeren Anthocyane Chrysanthemin und Asterin mit violetter Sodareaktion.

Vom Cyanidin lassen sich unter gleichartiger Verknüpfung seiner verschiedenen Hydroxyle mit der d-Glucose ohne Rücksicht auf die möglichen Stereoisomeren im ganzen fünf Monoglucoside ableiten, und zwar drei mit unbesetztem Brenzcatechinreste. Da keine wechselseitigen Übergänge von Chrysanthemin und Asterin beobachtet wurden, beruht die Isomerie dieser zwei Monoglucoside wahrscheinlich nicht auf verschiedener Konfiguration, sondern auf der Bindung des Zuckers an verschiedene Hydroxyle des Cyanidins. Bei beiden ist ein anderes Hydroxyl durch die Glucose substituiert als von der Biose im Cyanin.

Zur Verbreitung der Cyanidinglucoside.

Es ist leicht, bei der Untersuchung einer Blüte das Vorkommen eines Cyanidinderivates festzustellen, aber man kann nicht von der Identität eines Diglucosides mit dem Cyanin oder eines Monoglucosides mit Chrysanthemin sprechen, wenn man nicht den Farbstoff in Substanz, womöglich in Krystallen, mit den bekannten Anthocyanen verglichen hat. Auch für den Fall, daß die Farbe eines Rohproduktes in saurer und alkalischer Lösung, die Verteilung zwischen wäßriger Säure und Amylalkohol, die Reaktion mit Eisenchlorid und die mit Soda mit der Beschreibung eines bekannten Anthocyans übereinstimmt, bleibt die Möglichkeit, daß Cyanidin mit einem anderen Zucker oder mit demselben Zucker an anderer Stelle verbunden ist. Das sind keine wichtigen Unterschiede, aber wollte man sie unbeachtet lassen, so würde die Beschreibung der Anthocyane unsicher werden, da je

Digitized by Google

nach dem Ausgangsmaterial ähnliche Substanzen, indessen nicht identische vorlägen.

Wegen der Beimischung gelber Pigmente kann im allgemeinen nicht ohne weiteres der Extrakt der Blüten für die Reaktionen und den kolorimetrischen Vergleich dienen. Wir extrahieren die Blumenblätter mit Eisessig oder chlorwasserstoffhaltigem Alkohol und fällen zunächst das Acetat oder das Chlorid mit Äther. Der mit Äther gewaschene Niederschlag ist frei von Carotinoiden.[1]) Man löst ihn, um das Verhalten gegen Eisenchlorid zu prüfen, in Alkohol und stellt sofort die Reaktion an; in verdünnter wäßriger Säure nimmt man ihn auf, um die Verteilung zwischen Säure und Amylalkohol und um den Farbumschlag mit Soda zu beobachten, und man bereitet eine Auflösung in 0,5prozentiger alkoholischer Chlorwasserstoffsäure zum kolorimetrischen Vergleich (und zwar in mehreren verschiedenen Schichten) mit den typischen Anthocyanen. Fluorescenz dieser Lösung deutete auf ein Pelargonidinderivat hin.

Von vielen Beispielen, in denen wir Cyanin oder ein sehr ähnliches Cyanidinglucosid beobachteten, war besonders sein Vorkommen in scharlachroten Blüten bemerkenswert, in denen man Pelargonidinglucoside hätte vermuten können.

Zinnia elegans (Jacq). Verschiedene Sorten der sogen. gefüllt-blühenden Schmuck-Zinnie enthalten ein Anthocyan von den Eigenschaften des Cyanins. Es ist nur in der oberen Schicht der Blumenblätter enthalten, die unteren Zellschichten derselben enthalten nur gelbes Pigment, sowohl Carotin wie Xanthophyll. In der orangefarbigen Zinnie tritt das Anthocyan gegen die Carotinoide zurück,

---

[1]) In manchen Fällen ist auch auf das Vorkommen gelber Pigmente Rücksicht zu nehmen, die gleich den Anthocyanen durch Oxoniumsalzbildung in verdünnter Mineralsäure löslich sind; vgl. die Beobachtungen an der Dahlie von R. Willstätter und H. Mallison, diese Annalen **408**, 158 (1914/15).

Digitized by Google

während die dunkelrote nur wenig gelbes Pigment neben dem Cyanin enthält.

Pelargonin beobachteten wir nicht in merklicher Menge, auch nicht bei scharlachroten Blüten; immerhin tritt wenigstens eine sehr schwache Fluorescenz bei der Farbstofflösung aus tiefroten Sorten auf.

In 1 kg trockner Blumenblätter fanden wir 7 g Anthocyan (als Cyaninchlorid bestimmt) bei einer orangegelben Sorte, 34 g in einer scharlachroten, 175 g in einer dunkelroten Sorte.

Gaillardia bicolor (Hook.). Die gelben, am Grund schwach purpurfarbigen Zungenblütchen sind arm an Anthocyan; sie enthalten viel Carotin, weniger Xanthophyll. Das Anthocyan ist ein Diglucosid des Cyanidins.

In 1 kg der getrockneten ganzen Blumen bestimmten wir 1,78 g Carotin und 0,58 g Xanthophyll; in den unteren, rot gefärbten Blütenteilen allein waren 0,75 Proz. Anthocyan, als Cyaninchlorid bestimmt, enthalten.

Helenium autumnale L. Auch diese Komposite weist in den bräunlich-roten Zungenblütchen ziemlich viel Carotinoid neben dem Anthocyan auf; letzteres gab alle Reaktionen von reinem Cyanin. In 1 kg getrockneter Blüten fanden wir 20,4 g Cyaninchlorid.

Gladiolus, unbestimmte Hybriden. Aus violetten Gladiolen erhielten wir eine Anthocyanlösung, die cyaninähnlich, aber etwas gelbstichiger war und schwach fluorescierte und die eine violettblaue Sodareaktion gab; wahrscheinlich lag hauptsächlich ein Cyanin mit wenig Pelargonidinglucosid vor.

In scharlachroten Gladiolen fanden wir hingegen ein Pelargonidinglucosid, wahrscheinlich Pelargonin selbst; dafür sprach die Farbe, Fluorescenz, das Fehlen der Eisenreaktion und der Farbumschlag in Violett mit Soda. 1 kg trockener Blüten enthielt nur 13,6 g Anthocyan (als Pelargoninchlorid berechnet).

Tulipa Gesneriana L. Die meisten Sorten sind arm an Farbstoff, da nur die äußeren Schichten der schweren,

Digitized by Google

fleischigen Blumenblätter Anthocyan enthalten, während sich in den mittleren Zellschichten zumeist Carotinoid findet; das Scharlachrot vieler Tulpen ist ein Gemisch von Cyanidinderivat und Carotin.

In einer dunkelroten ungefüllten Gartentulpe bestimmten wir $^1/_4$ Proz. der frischen und $2^1/_4$ Proz. der getrockneten Blumenblätter an Anthocyan, einem Diglucoside des Cyanidins. Dasselbe mit Cyanin übereinstimmende Anthocyan fanden wir in den dunkelvioletten Staubgefäßen.

Tropaeolum majus L. Der Blütenfarbstoff setzt sich gleichfalls aus wenig Cyanidindiglucosid und überwiegendem Carotin zusammen.

Johannisbeere (Ribes rubrum L.). Die bekannte hellrote Beere, die hauptsächlich in der Haut Anthocyan enthält, lieferte durch Pressen und Trocknen ein Material, dessen Farbstoffgehalt in 1 kg 1,2 g Cyaninchlorid entsprach. Mit dem Cyanin war die Farbe, die Verteilung zwischen Säure und Amylalkohol und die Eisenchloridreaktion übereinstimmend, der Farbumschlag, den das Rohprodukt mit Soda gab, erschien mehr violettblau. Der Beerenfarbstoff war durch Zucker und andere Begleitstoffe sehr verdünnt.

Auch die Himbeere und die Frucht der Eberesche (Vogelbeere) enthält ein Cyanidinglucosid.

Isolierung des Chrysanthemins.

Das Ausgangsmaterial.

Wir haben eine größere Anzahl Gartensorten von Chrysanthemum indicum L. untersucht, scharlachrote, rote und dunkelrote, und in allen das nämliche Chrysanthemin gefunden, in manchen mit Carotinoiden gemengt, mit Carotin und mit Xanthophyll. Hauptsächlich eine dunkelrote Sorte, die unter dem Namen „Ruby King“ im Handel ist, wurde verarbeitet (5,6 kg). 1 kg der trocknen Blumenblätter (Trockengewicht 14—16 Proz. der frischen Blüte) enthält ungefähr 70 g Chrysanthemin, während

Digitized by Google

in anderen Sorten (z. B. „Tapis rouge" von Otto Heyneck in Magdeburg) nur die Hälfte oder ein Drittel dieser Anthocyanmenge vorkommt.

a) Isolierung mittels des Pikrates. 2,5 kg abgeschnittene Blumenblätter wurden in Flaschen mit der 15fachen Menge Eisessig 3 Tage lang ausgezogen und auf der Nutsche mit 2,5 Liter Eisessig nachgewaschen; aus dem mit fast quantitativem Farbstoffgehalt gewonnenen Extrakt fällten wir mit dem doppelten Volumen Äther das Chrysanthemin vollständig aus in Form eines Acetates, das rasch in schweren Flocken niederfiel. Es ist hier und bei der Isolierung vieler anderer Anthocyane nicht so zweckmäßig, schon aus dem Extrakt das Chlorid zu fällen, da sich dieses weniger rein ausscheidet als das Acetat. Mit einer geringeren Menge des Extraktionsmittels, z. B. 10 Teilen Eisessig, wird das Rohprodukt infolge größeren Wassergehalts der Lösung an Beimischungen reicher. Von dem flockigen Niederschlag wurde die Mutterlauge zum großen Teil dekantiert; der mit Äther gewaschene Niederschlag trocknete im Exsiccator zu einem dunklen violettroten Pulver, das nicht hygroskopisch war (42 g, Reinheitsgrad 24 zufolge kolorimetrischem Vergleich mit krystallisiertem Chrysantheminchlorid).

Eine wirksame Reinigung vor der Überführung in das pikrinsaure Salz besteht im Waschen mit Amylalkohol, wodurch außer etwas freiem Cyanidin, welches das Chrysanthemin begleitet, auch ein Teil der ungefärbten Beimischungen beseitigt wird. Zu diesem Zweck lösten wir das ganze Rohprodukt in 400 ccm 0,5prozentiger Salzsäure auf; diese Lösung wurde zweimal mit dem halben Volumen Amylalkohol ausgeschüttelt und vom aufgenommenen Amylalkohol durch Ausäthern befreit. Nun versetzten wir die etwas überschüssige Salzsäure enthaltende Flüssigkeit mit 500 ccm kalt gesättigter Pikrinsäurelösung; während eines Tages schied sich das Pikrat (18 g) in kleinen braunen kugligen Aggregaten ab, allerdings

Digitized by Google

nicht rein, weder frei von unorganischen Salzen, noch von anderen Begleitstoffen. Das Farbstoffsalz wurde in Holzgeist (225 ccm) aufgelöst und von einem beträchtlichen Rückstand, aus Kalium- und Calciumpikrat bestehend, abfiltriert. Hierauf zersetzten wir das Pikrat durch Zufügen von 40 ccm 10prozentiger methylalkoholischer Salzsäure und fällten mit dem 10fachen Volumen Äther das Chlorid aus. Es bildete ein bräunlichrotes Pulver (9,7 g) vom Reinheitsgrad 64.

Bei langsamer Abscheidung dieses Präparates aus alkoholisch-wäßriger Salzsäure gelang es, das Chrysanthemin rein zu erhalten und bei mehrmaliger Wiederholung wohlkrystallisiert. Die Lösung des amorphen Chlorids in 240 ccm Alkohol vermischten wir mit einem Drittel Volumen 7prozentiger Salzsäure. Im Laufe einiger Tage konnte man zweimal von kleinen Mengen farbloser Niederschläge abfiltrieren. Die Lösung wurde noch mit 10 ccm und abermals mit 25 ccm 7prozentiger Salzsäure versetzt und zum langsamem Verdunsten des Alkohols aufgestellt. Nun schied sich das Chlorid viel reiner als zuvor in dunkelroten kugligen Gebilden aus (7,5 g). Bei der nächstfolgenden Abscheidung aus methylalkoholisch-wäßriger Salzsäure erhielten wir die Substanz wieder kuglig-krystallinisch, dann aber aus 500 ccm Methylalkohol (im Laufe der Reinigung ist das Chlorid schwerer löslich geworden) mit 150 ccm 7prozentiger Salzsäure in hübschen mikroskopischen Prismen und länglichen Täfelchen (4,5 g).

b) *Reinigung mit Hilfe von Amylalkohol.* Die dem Monoglucosid eigentümliche Verteilung zwischen verdünnter Mineralsäure und Amylalkohol erlaubt seine Trennung von zuckerfreiem Farbstoff und von Diglucosid sowie zugleich die Trennung von einem bedeutenden Teil der farblosen Begleitstoffe. Die Anwendung des Verfahrens ergab, daß Chrysanthemin in den Extrakten und in der Blüte selbst von kleinen Mengen sowohl des Cyanidins wie eines entweder mit Cyanin identischen

Digitized by Google

oder ihm sehr nahe verwandten Diglucosides begleitet wird. Das angewandte Verfahren des fraktionierten Ausziehens der sauren Anthocyanlösung mit Amylalkohol ließe sich, was hier noch nicht geschehen ist, zu einer guten Methode ausgestalten; freilich wird ihre Anwendung bei größeren Substanzmengen durch die nur mäßige Löslichkeit auch des Monoglucosides in Amylalkohol und durch die häufige Entstehung von hartnäckigen Emulsionen bei den Entmischungen beeinträchtigt.

Für den Versuch diente uns die rohe Acetatfällung aus 2,3 kg frischen Blüten mittleren Anthocyangehalts. Das Rohprodukt wurde in 1 Liter 0,5prozentiger Salzsäure gelöst und zweimal mit je $^1/_2$ Liter Amylalkohol gewaschen; dabei ging mit etwas Cyanidin nur eine unerhebliche Menge des Chrysanthemins verloren. Nun brachten wir die Lösung durch Zufügen von Salzsäure auf einen Chlorwasserstoffgehalt von 4—5 Proz. und versetzten sie mit einer reichlichen Menge von Chlorkalium. Sodann extrahierten wir etwa 20mal mit je einem Liter Amylalkohol und hielten dabei das Volumen der sauren Lösung durch Zufügen von Salzsäure konstant. Das Monoglucosid wurde dadurch nicht vollständig extrahiert, indessen so weit als es sich lohnte. Als wir eine Probe der sauren Lösung erschöpfend mit Amylalkohol auszogen, hinterblieb in ihr ein Rest von Anthocyan, das die Verteilungsverhältnisse eines Diglucosides zeigte. Die Lösung gab nun mit Soda nicht mehr ein Violett wie Chrysanthemin, sondern kornblumenblaue Farbe wie Cyanin.

Die amylalkoholische Lösung wurde durch trockene Filter gegossen und mit Petroläther versetzt. Dabei fiel eine wäßrige Farbstofflösung aus, die mit Methylalkohol verdünnt und wieder mit Äther gefällt worden ist. Nach einer Wiederholung dieser Umscheidung lag der Farbstoff noch schöner vor wie bei seiner Isolierung aus dem Pikrat. Wir vollendeten die Reinigung für die Analyse durch langsames Abscheiden aus Methylalkohol

Digitized by Google

und 7prozentiger Salzsäure und erhielten so broncefarbige kuglig-krystallinische Gebilde.

Chrysanthemin chlorid, $C_{21}H_{21}O_{11}Cl$.

Für die Wasserbestimmung diente das aus Holzgeist mit 7prozentiger Salzsäure krystallisierte Präparat und ein zweites, das aus wenig heißem Wasser durch Versetzen mit viel warmer 3prozentiger alkoholischer Salzsäure und langsames Abkühlen erhalten worden war.

I. 1,2443 g lufttr. Substanz verloren im Exsicc. 0,0442 (3,55 Proz.); 0,8146 (exsiccatortr.) verloren im Vakuum bei 100° 0,0097 (1,15 Proz. d. lufttr. Substanz).

II. 0,2165 g (lufttr.) verloren im Exsicc. 0,0092 (4,25 Proz.) und weiterhin bei 100° 0,0026 (1,20 Proz. von lufttr. Substanz).

	Ber. für $C_{21}H_{21}O_{11}Cl.1^1/_2H_2O$	Gef. I	II
$1^1/_2\,H_2O$	5,45	4,70	5,45

I. 0,2182 g (wasserfrei) gaben 0,4150 CO_2 und 0,0878 H_2O.

II. 0,1660 g gaben 0,0485 AgCl (nach Carius).

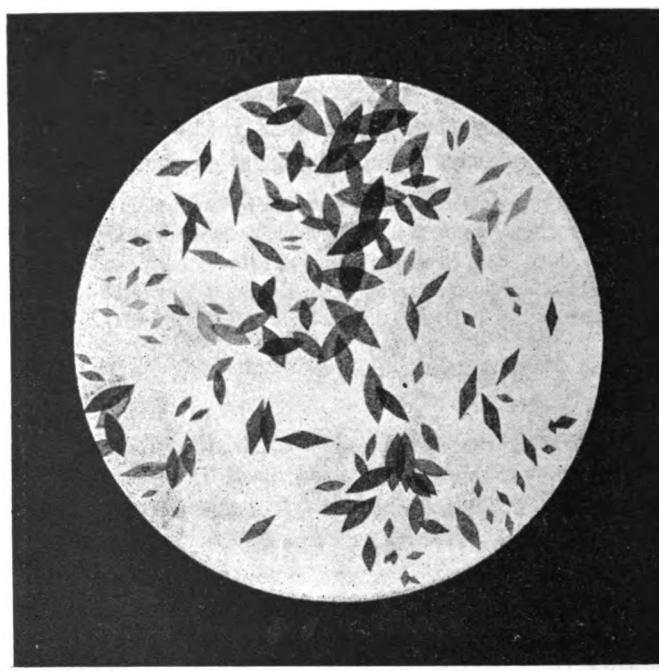
	Ber. für $C_{21}H_{21}O_{11}Cl$	Gef. I	II
C	52,01	51,87	—
H	4,33	4,50	—
Cl	7,32	—	7,23

Das Chrysanthemin krystallisiert in Häufchen von spitzwinklig-rhombischen Blättchen (Figur), die prächtigen Metallglanz besitzen und in der Durchsicht grauviolette Farbe zeigen. Das Pulver ist bordeauxrot. Im Schmelzpunktsröhrchen beginnt es bei 205° sich zu zersetzen und zu schwärzen, ohne daß Schmelzen erfolgt.

Der neue Farbstoff stimmt mit anderen Glucosiden des Cyanidins, nämlich Cyanin und Idaein, in der Farbe der sauren alkoholischen und wäßrigen Lösung überein, aber der quantitative Vergleich im Kolorimeter ergibt einen auffallenden Unterschied. Chrysanthemin ist ein wenig farbstärker als Idaein und ungefähr doppelt so stark wie Cyanin. Mit Cyanidin lassen sich die Glucoside nicht genau vergleichen; bei dünner Schicht zeigt

Digitized by Google

Cyanidin in chlorwasserstoffhaltigem Alkohol und in wäßriger Salzsäure eine etwas blauere Nuance als Cyanin und Chrysanthemin.



Die Verteilung von Chrysanthemin (und vergleichsweise von Idaein) zwischen Amylalkohol und wäßriger Säure wurde mit einer Lösung von 0,01 g lufttrockner Substanz in 50 ccm $^1/_2$prozentiger Salzsäure bestimmt. An 50 ccm Amylalkohol wurden 19 Proz., an weitere 50 ccm 15,8 Proz. der ursprünglichen (d. i. 19,5 Proz. der noch vorhandenen) Menge abgegeben. Als entsprechende Werte bei Idaein fanden wir 16,9 und 14,9 Proz. Die kolorimetrischen Vergleichslösungen sind durch Auflösen des Farbstoffs in möglichst wenig 2prozentiger methylalkoholischer Salzsäure und Verdünnen mit Amylalkohol bereitet und auch die amylalkoholischen

Digitized by Google

Lösungen aus dem Versuch mit einer kleinen Menge alkoholischer Salzsäure versetzt worden.

In Wasser löst sich Chrysantheminchlorid leicht, aber weniger leicht als Idaein, mit dunkelbraunroter, in dünner Schicht blaustichiger Farbe; in sehr verdünnter Lösung erfolgt Entfärbung durch Umwandlung in die Pseudobase. In Methylalkohol ist der Farbstoff sehr leicht löslich, in Äthylalkohol (eine Spur Salzsäure enthaltend) in der Kälte ziemlich schwer, in der Hitze nur wenig leichter.

In verdünnter Salzsäure ist Chrysanthemin etwas leichter löslich als Cyanin und viel weniger leicht als Idaein. Bei 17° lösen sich in 100 ccm $^1/_2$prozentiger Salzsäure 0,0845 g Chrysantheminchlorid, aber 100mal mehr, nämlich 8,48 g Idaeinchlorid, in 2prozentiger Salzsäure 0,0604 g Chrysantheminchlorid und etwa 0,7 g Idaein. In heißer $^1/_2$prozentiger Salzsäure ist Chrysanthemin sehr leicht löslich. Im Gegensatz zum Idaein bildet Chrysanthemin leicht übersättigte Lösungen in Salzsäure; die konzentrierte wäßrige Lösung gab z. B. beim Versetzen mit dem gleichen Volumen 4prozentiger Säure wochenlang keine Abscheidung.

In 7prozentiger Schwefelsäure löst sich Chrysanthemin sehr leicht, viel reichlicher als Idaein und als Cyanin; wir fanden kolorimetrisch in 100 ccm 7prozentiger Schwefelsäure bei 20° 3,54 g Chrysanthemin, als wasserhaltiges Chlorid berechnet.

In seinen Reaktionen stimmt Chrysanthemin mit Idaein überein. Seine Farbe schlägt mit Soda nur in Violett um, erst mit Alkalihydroxyd in Blau. Die Eisenchloridreaktion ist in Alkohol blau, beim Verdünnen mit Wasser violett. Das Calciumsalz ist ein blauer Niederschlag, das Bleisalz fällt aus methylalkoholischer Lösung des Farbstoffs als blauer, aus wäßriger als violetter Niederschlag aus.

Das Pikrat scheidet sich (beim Versetzen von 0,3 g Chlorid in 20 ccm mit 10 ccm Pikrinsäurelösung) reich-

Digitized by Google

lich ab in dünnen roten Prismen, die bei 155° sintern und bei 165° unter Zersetzung schmelzen. Das Salz ist in Alkohol spielend, in Wasser ziemlich schwer löslich; seine Lösung wird beim Verdünnen leichter entfärbt als die des Chlorids.

Spaltung des Glucosids.

Die Hydrolyse war vollständig, wenn wir 0,3 g in 10 ccm Wasser lösten und nach Zusatz von ebensoviel konzentrierter Salzsäure $1^1/_2$—2 Minuten kochten; beim Stehen in der Kälte schied sich das Cyanidinchlorid so gut wie quantitativ aus.

I. 0,3211 g (wasserfreie Substanz) gaben 0,2338 Cyanidinchlorid (exsiccatortrocken) und Glucose a) mit Fehlingscher Lösung bestimmt 0,0997, b) durch Polarisation 0,1038 (52,9 ccm, $l = 2$, $\alpha_D = + 0{,}208°$).

II. 0,3405 g (wasserfrei) gaben 0,2465 Cyanidinchlorid und Glucose a) mit Fehlingscher Lösung 0,10495, b) durch Polarisation 0,0962 (50 ccm, $l = 2$, $\alpha_D = + 0{,}204°$).

	Ber. für		Gef.					
	$C_{21}H_{21}O_{11}Cl$		I	a	b	II	a	b
$C_{15}H_{11}O_6Cl.H_2O$	70,28	72,8	—	—	72,4	—	—
$C_6H_{12}O_6$	37,15	—	31,0	32,3	—	30,8	28,3

Die Glucose wurde mittels des Osazons identifiziert, das Cyanidin durch die Analyse und den Vergleich der Löslichkeit in Salzsäure und Schwefelsäure und die Reaktionen mit Soda und mit Eisenchlorid. Die Krystalle des Chlorids bestanden in feinen Nadeln; sie verloren im Vakuum bei 100° 1 Mol Wasser.

0,1581 g (wasserfrei) gaben 0,3235 CO_2 und 0,0506 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{11}O_6Cl$	Gef.
C	55,81	55,80
H	3,41	3,58

Digitized by Google

XIII. Über zwei Anthocyane der Sommeraster;

von *R. Willstätter* und *Ch. L. Burdick.*

Einleitung.

In der voranstehenden Abhandlung ist das Chrysanthemin, ein Monoglucosid des Cyanidins, beschrieben worden, das in verschiedenen Sorten von Chrysanthemum indicum vorkommt. Zwei ähnliche monoglucosidische Anthocyane, die wir aus der prächtig purpurroten Blüte der Sommeraster (Callistephus chinensis Nees, syn. Aster chinensis L.) isoliert haben, betrifft die folgende Untersuchung.

Das Anthocyan der Aster, im besonderen gewisser päonienblütiger Zungenastern, erregte unsere Aufmerksamkeit durch eigentümliche Reaktionen, die weder für ein Pelargonidin- noch für ein Cyanidinderivat stimmten und die zu versprechen schienen, daß die wenigen Stammformen der Blütenfarbstoffe um eine neue vermehrt würden. Es ist uns freilich schon geläufig geworden, daß die Reaktionen der Blütenfarbstoffe durch Beimischungen gefälscht sein können, sei es durch die bekannten Flavonderivate oder durch die noch nicht erforschten wasserlöslichen, gelben Farbstoffe, die von Botanikern als Anthochlor bezeichnet werden, oder durch Gerbstoffe. Um einen solchen Fall handelt es sich hier nicht; auch wenn man das Anthocyan aus dem Blütenextrakte ausfällt und mehreren Reinigungen unterwirft, so erinnert es zwar an das Chrysanthemin in seiner Amylalkohol-Säure-Verteilung, worin es den bekannten Monoglucosiden der Reihe entspricht, stimmt aber weder in der Farbe seiner Lösungen noch in den Reaktionen z. B. mit Soda oder mit Eisenchlorid mit einem der bekannten Anthocyane überein.

Es hat sich gezeigt, daß hier ein Gemisch von zwei in ihrem Verhalten und in ihrer Löslichkeit sehr ähn-

Digitized by Google

ichen, infolgedessen nicht leicht zu trennenden Monoglucosiden vorliegt. Das Beispiel war interessant genug, um die Arbeit zu lohnen, welche die Trennung des Gemisches erforderte; denn es zeigt, wie unsicher eine Definition der Anthocyane wäre, wie man sie öfters auf Grund der einfachsten Reaktionen der Blütenauszüge zu geben versucht hat.[1])

Die beiden Farbstoffe werden im Gemische am besten auf dem Weg über ihre Bleisalze rein erhalten. Es ist in den vorangegangenen Arbeiten erkannt worden, daß die in älterer Zeit oft probierte Fällung der Anthocyane durch Bleiacetat nicht genügend spezifisch ist, um ihre Isolierung zu ermöglichen. Auch in unserem Fall beruht die Reinigung nicht einfach auf der Abscheidung der Bleisalze, sondern sie besteht namentlich im Auflösen des Anthocyanbleisalzes in Eisessig, wobei die Bleisalze beigemischter farbloser Hydroxylverbindungen unangegriffen bleiben, und weiterhin auf der Zersetzung des Bleisalzes unter eigentümlichen Bedingungen, nämlich durch chlorwasserstoffhaltigen Propylalkohol, wobei abermals Begleitstoffe ungelöst bleiben.

Bei wiederholtem Umkrystallisieren des Farbstoffs ändert sich sein Verhalten gegen Reagenzien in mehreren entscheidenden Punkten. Während ursprünglich die Reaktion des bei der Hydrolyse entstehenden Anthocyanidins mit Soda violett und die Eisenchloridreaktion gleichfalls violett war, nähert sich nun das Verhalten mehr und mehr einem Cyanidinglucosid und stimmt schließlich mit dem Chrysanthemin genau überein; in der Krystallform und den Löslichkeitsverhältnissen bleibt der Farbstoff ganz verschieden von diesem. Eine Komponente des Anthocyangemisches, und zwar die quantitativ überwiegende, ist also ein Isomeres des Chrysanthemins, das als „Asterin“ bezeichnet werden soll. Die Hauptunterschiede

[1]) Siehe z. B. L. Weigert, Jahresber. d. k. k. önolog. u. pomolog. Lehranstalt Klosterneuburg. Wien 1895; ferner E. Overton, Jahrb. f. wiss. Bot. **33**, 223 (1899).

Digitized by Google

zwischen den beiden nur hinsichtlich der Bindung von Glucose an Cyanidin verschiedenen Farbstoffen zeigt folgende Tabelle.

Die beiden Cyanidinmonoglucoside ($C_{21}H_{21}O_{11}Cl.1^1/_2H_2O$).

	Asterinchlorid	Chrysantheminchlorid
Krystallform	lange, gerade abgeschnittene Prismen	feine rhomb. Blättchen
Löslichkeit in Salzsäure	noch in 3prozentiger Säure leicht löslich	schwer löslich
Lösl. in 7prozentiger Schwefelsäure	ziemlich leicht löslich	recht leicht löslich
Löslichkeit in Alkohol	leicht löslich	ziemlich schwer lösl.
Reaktion mit Soda	violett	
Reaktion in alkohol. Lösung mit $FeCl_3$	blau	

In der Mutterlauge des Asterins findet sich in viel geringerer Menge ein in Säure auffallend leicht lösliches Anthocyan, das gleichfalls homogen erhalten worden ist und sich als ein Monoglucosid des Pelargonidins erwiesen hat. Es soll nach dem zweiten botanischen Namen der Sommeraster „Callistephin" genannt werden. Von dem Pelargonidinglucosid, das Willstätter und Bolton in der XI. Abhandlung beschrieben und Pelargonenin genannt haben, ist dieses Anthocyan erheblich verschieden, und es ist bemerkenswert, wie große Unterschiede durch die verschiedene Bindungsweise des Glucoserestes verursacht werden. Das durch partielle Hydrolyse von Pelargonin gewonnene Pelargonenin gibt ebenso wie Pelargonidin selbst mit Soda Farbumschlag in Blau, das Callistephin ist hingegen in sodaalkalischer und ätzalkalischer Lösung rotviolett. Auch fehlt ihm die Fluorescenz gänzlich, welche das Pelargonin, Pelargonenin und andere in der XI. Abhandlung beschriebene Glucoside des Pelargonidins auszeichnet. Die beiden Monoglucoside des Pelargonidins werden in der folgenden Zusammenstellung verglichen.

Digitized by Google

Die beiden Pelargonidinmonoglucoside ($C_{21}H_{21}O_{10}Cl.2^1/_2H_2O$).

	Callistephinchlorid	Pelargoneninchlorid
Krystallform	haarfeine Nädelchen	scharlachrote Nadeln
Löslichkeit in Wasser	leicht löslich	wenig löslich
Löslichkeit in Salzsäure	sehr leicht löslich	sehr schwer löslich
Farbe der sauren Lösung	gelbrot, in Alkohol nicht fluorescierend	bläulich tingierend gelbrot, in Alkohol stark fluorescierend
Reaktion mit Soda	rotviolett bis violettrot	violettblau

Die Farbe der untersuchten bläulichroten Aster wird also durch zwei Anthocyane bedingt, von welchen eines in saurer Lösung rot, das andere orangerot ist; wahrscheinlich findet sich der Farbstoff zum Teil in neutraler Form in der Blüte. Unsere päonienblütige Aster bringt übrigens noch weitere Farbstoffe hervor; in hellroten und in blauen Blumen derselben Sorte haben wir andere Glucoside beobachtet, die sich sehr wahrscheinlich gleichfalls von Cyanidin und Pelargonidin ableiten. Die Zugehörigkeit zu einer bestimmten Gruppe der Anthocyanidine ist freilich nicht leicht durch die einfachen Reaktionen zu bestimmen, ehe ein Farbstoff in reiner Form vorliegt.

Die folgende Übersicht, in der wir die Reaktionen der Anthocyanlösung aus unserer roten Aster neben die ihrer beiden reinen Anthocyane stellen, zeigt, wie sich die Merkmale des Asterins und Callistephins vermischen.

	Rohprodukt aus der roten Aster	Asterin	Callistephin
Farbe der Lösung	cyaninähnlich, aber merklich gelber	cyaninrot	orangegelb
Reaktion mit Soda	rötlichviolett	violett	violettrot
Reaktion mit $FeCl_3$ in Alkohol	violett	blau	keine Reaktion
Säure-Amylalkohol-Verteilung	monoglucosidisch	monoglucosidisch	monoklucosidisch

Digitized by Google

Isolierung des Anthocyangemisches.

Blütenmaterial. Die Pflanze war auf unserem Versuchsfelde aus Samen von Haage & Schmidt in Erfurt gezogen worden, eine prächtig purpurrote päonienblütige Zungenaster. Bei der Ernte wurde die Sorte von beigemischten hellroten und blauen Blumen[1]) sorgfältig getrennt und es wurden nur die abgeschnittenen Zungenblütchen verarbeitet.

Die frische Blüte enthält ungefähr 1,3 Proz., die getrocknete (Trockengewicht 16,7 Proz.) 7,4 Proz. Anthocyan. Diese Bestimmungen und die im folgenden erwähnten beruhten auf kolorimetrischem Vergleich mit reinem Chrysantheminchlorid in verdünnter Salzsäure; sie sind daher, weil der Asternfarbstoff nicht einheitlich ist, keineswegs genau, aber genügend, um die Ausbeute bei der Extraktion und den Reinheitsgrad bei weiterer Verarbeitung zu kontrollieren.

Die Blumen sind in Eisessig eingelegt und infolge der Arbeitseinschränkung nach Kriegsausbruch monatelang stehen gelassen worden. Dadurch war ein großer Teil des Farbstoffs im Extrakte verdorben und die Reinigung viel schwieriger, als sie bei raschem Aufarbeiten wäre. Im Laufe der Untersuchung wurden auch getrocknete Blüten verarbeitet und gleichfalls mit Eisessig extrahiert. Dieses Verfahren hat sich als unzweckmäßig erwiesen, das Lösungsmittel entzieht dem trocknen Material nur schwierig den Farbstoff.

Die geeignetste Art der Verarbeitung ist die Extraktion der getrockneten Blüten mit Methylalkohol, der etwas Chlorwasserstoff enthält.

---

[1]) Die hellroten Blüten lieferten einen fluorescierenden alkoholischen Extrakt, der ein von Callistephin verschiedenes Pelargonidinderivat, anscheinend ein Diglucosid, enthielt, und zwar auch in Mischung mit einem Cyanidinderivat. Die blaue Aster gab eine nicht fluorescierende Anthocyanlösung, die ein Diglucosid des Cyanidins zu enthalten schien.

Digitized by Google

a) *Reinigung mit Propylalkohol und Pikratbildung.*

Der aus 3,3 kg frischen Blüten gewonnene Eisessigauszug (8,5 Liter) enthält nur etwa 5,8 g Anthocyan. Wir versetzten das Filtrat mit 100 ccm 10prozentiger alkoholischer Salzsäure und fällten die Flüssigkeit mit Äther (17 Liter) und Petroläther (8,5 Liter). Der sirupöse Niederschlag wurde in 2 Liter Äthylalkohol, der 0,1 Proz. Chlorwasserstoff enthielt, aufgelöst, wobei ein gummiartiger Rückstand hinterblieb. Dann vermischten wir die Lösung langsam während etwa vierzig Minuten unter beständigem Rühren mit $1^1/_2$ Liter Äther; dabei schlug sich eine große Menge farbstoffarmer harziger Masse (trocken 50 g) nieder, die wir verwarfen. Aus der dekantierten Lösung fiel der Farbstoff auf weiteren Zusatz von Äther nicht aus. Auch wenn das Anthocyan größere Reinheit erlangt hat, ist es aus äthylalkoholischer Lösung schwierig zu fällen, leichter aus Propyl- und aus Methylalkohol. Durch das gleiche Volumen Petroläther konnte aber das Produkt gefällt werden; nach dem Trocknen betrug der Niederschlag 60 g, er enthielt 4,8 g Farbstoff (83 Proz. des Farbstoffs im Extrakt).

Das Produkt ist so unrein, daß es noch keine Fällung mit Pikrinsäure liefert und daß bei Krystallisationsversuchen immer seine salzsaure Lösung zu gelatinösen Massen erstarrt. Auch wenn man die Lösung in verdünnter Säure mit Amylalkohol sättigt, fällt eine reichliche Menge von farblosem gelatinösen Niederschlag aus. Davon machen wir Anwendung: das Rohprodukt wird in 250 ccm 0,5prozentiger Salzsäure aufgelöst, die Flüssigkeit mit Amylalkohol gesättigt und einer allerdings langwierigen Filtration unterworfen.

Eine Reinigung, die bei diesem Versuche zum Ziel führte, aber nicht bei dem noch weniger günstigen Material aus anderen, zu lang aufbewahrten Extrakten, besteht in fraktioniertem Ausziehen mit Propylalkohol.

Die Anthocyanlösung wurde mit Chlornatrium ge-

Digitized by Google

sättigt und zunächst zweimal mit je 25 ccm Propylalkohol ausgeschüttelt. Dieser nahm zwar viel Farbstoff fort, aber zugleich eine große Menge der Begleitstoffe. Diese ersten Auszüge lieferten mit Pikrinsäure keine Fällung. Darauf extrahierten wir drei weitere Male mit je 100 ccm Propylalkohol und fällten diese Auszüge mit Äther, nachdem sie mit angesäuerter Kochsalzlösung gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet worden.

Der in dunkelroten, sich zusammenballenden Flocken abgeschiedene Farbstoff gab nun mit Pikrinsäure ein schönes krystallinisches Salz (1,34 g), das aus den Pikraten des Cyanidin- und des Pelargonidinglucosides bestand.

b) *Reinigung mittels des Bleisalzes.*

Ein genauer ausgearbeitetes und viel besseres Verfahren führt von dem ungünstigen Rohprodukt zum Gemisch der zwei reinen Anthocyane mittels der Bleisalze. Die Reinigung gelingt aber nicht durch die Fällung der Anthocyane mit Bleiacetat, wie sie von älteren Autoren in vielen Beispielen versucht worden ist, denn zugleich mit dem Farbstoff fällt ein großer Teil der Begleitstoffe in Form von Bleisalzen mit aus, sondern die Isolierung beruht darauf, daß sich das Anthocyanblei von beigemengten Bleisalzen farbloser Stoffe durch Auflösen in Eisessig trennen läßt und daß man es mit Chlorwasserstoff in Propylalkohol in Chlorid umwandelt. Auch bei dieser Überführung in propylalkoholische Lösung erfolgt eine wirksame Trennung von Nebenprodukten.

Wir verarbeiteten 8,9 Liter Eisessigextrakt, die aus 3,2 kg Asternblüten gewonnen waren und 7 g Anthocyan enthielten; durch Fällen ohne Chlorwasserstoff mit dem doppelten Volumen Äther gewannen wir 65 g Rohprodukt, eine sirupöse und hygroskopische Masse, deren Reinheitsgrad 10 war. Sie enthielt viel Kaliumsalz und viel gummiartige Stoffe, die in Alkohol nicht löslich waren.

Diese Substanz lösten wir in 600 ccm 0,01prozentiger wäßriger Salzsäure (nicht in Wasser, um Isomerisation

Digitized by Google

zu verhüten), filtrierten von beträchtlichem farblosen Rückstand (6 g) und bewirkten mit der Lösung von 12 g Bleiacetat in 50 ccm Wasser die vollständige Fällung. Der feine blaue Niederschlag wurde auf einem mit einer dünnen Talkschicht bedeckten Filter abgesaugt und mit 100 ccm 0,01prozentiger Salzsäure gewaschen. Ohne Trocknung nahmen wir das Bleisalz sofort mit 600 ccm Eisessig auf, wobei 5 g Bleisalz hinterblieben, die, abgesehen von einzelnen Klümpchen des Farbsalzes, fast farbstofffrei waren. Aus der Eisessiglösung fielen auf Zusatz des doppelten Volumens Äther 14,7 g Bleisalz wieder aus, deren Anthocyangehalt noch 5,6 g betrug.

Wir gewannen daraus das Chlorid, indem wir den Niederschlag mit 200 ccm Propylalkohol schüttelten, der 20 ccm einer 25prozentigen methylalkoholischen Chlorwasserstoffsäure enthielt; zusammen mit Chlorblei fiel auch farblose, flockige, organische Substanz aus. Das Anthocyanchlorid wurde sodann mit 600 ccm Äther gefällt. Es betrug 6,5 g, sein Reinheitsgrad war 70, aber es war noch nicht rein genug, um krystallisiertes Pikrat zu liefern; mit Pikrinsäure entstand nur ein öliger Niederschlag. Der ganze Prozeß der Reinigung ist deshalb wiederholt worden, d. h. wir fällten aufs neue die Lösung in 0,01prozentiger Salzsäure mit essigsaurem Blei, lösten wieder die Fällung sofort in Eisessig, gewannen das Bleisalz durch Niederschlagen mit Äther reiner zurück und führten aufs neue mit Propylalkohol-Chlorwasserstoff die Umwandlung in Chlorid aus.

Nun gewannen wir 4 g Anthocyanchlorid wieder, dessen Reinheitsgrad wir durch Vergleich mit reinem Chrysanthemin etwa = 85 bestimmten. Da der Farbstoff das gelbstichigere Pelargonidinderivat enthielt, war er in Wirklichkeit höherprozentig, als er nach dieser kolorimetrischen Schätzung erschien. In diesem Zustand lieferte das Produkt ein ausgezeichnet krystallisierendes Pikrat, lange rote Prismen, aber der Umweg über das Pikrat war für die Krystallisation und für die Trennung

Digitized by Google

in die beiden Komponenten des Anthocyangemisches nicht mehr nötig.

Trennung des Cyanidin- und Pelargonidinglucosides.

Die Präparate aus dem Bleisalz und aus dem Pikrat waren Gemische von Asterin und Callistephin, ihre Trennung beruhte auf der größeren Löslichkeit des letzteren. Bei wiederholter Abscheidung aus alkoholisch- oder methylalkoholisch-wäßriger Salzsäure wurden die Krystallisationen ärmer an dem selbst in 7prozentiger Salzsäure auffallend löslichen Pelargonidinderivat, das sich in den letzten Mutterlaugen anreicherte.

Das bei der wiederholten Reinigung durch Bleisalz gewonnene amorphe Chlorid (4 g) schüttelten wir mit 50 ccm 0,5prozentiger methylalkoholischer Chlorwasserstoffsäure und filtrierten die Lösung durch Talk; sie wurde mit 15 ccm 7prozentiger Salzsäure vermischt und zum Verdunsten des Methylalkohols aufgestellt. In fünf Tagen schieden sich 2,2 g Chlorid als eine unter dem Mikroskop kupfrig-krystallinisch erscheinende Masse ab. Sie bestand noch nicht in einheitlichem Cyanidinderivat, sondern unterschied sich von einem solchen noch durch die mehr gelbstichige Farbe der Lösung in verdünnter Salzsäure, durch die violette Reaktion mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung und durch den Farbumschlag in Rötlichviolett beim Versetzen der sauren Lösung mit Soda. Eine Probe des Präparates gab bei der Hydrolyse ein Anthocyanidin, das von reinem Cyanidin in der mehr violetten Eisenreaktion abwich.

Mit den 2,2 g noch nicht einheitlicher Substanz wurde die Fraktionierung fortgesetzt. Bei zweistündigem Schütteln mit 50 ccm Methylalkohol, der $^1/_4$ Proz. Chlorwasserstoff enthielt, ging etwas mehr als die Hälfte in Lösung. Daraus schied sich beim Vermischen mit 7prozentiger Salzsäure und Verdunsten des Alkohols 1,1 g in feinen Nädelchen krystallisiertes Chlorid des Asterins ab, dem noch immer Callistephin beigemischt war. Den

Digitized by Google

ungelösten Teil, der nur wenig Pelargonidinderivat enthielt, nahmen wir in weiteren 75 ccm chlorwasserstoffhaltigen Methylalkohols auf und erhielten nach demselben Krystallisationsverfahren 0,8 g in Nädelchen krystallisiertes Asterinchlorid, das in den Farbreaktionen schon mit reinem Chrysanthemin übereinstimmte. Wir krystallisierten beispielsweise dieses Präparat nochmals um durch Auflösen in 15 ccm 0,01prozentiger wäßriger Salzsäure und Vermischen mit dem doppelten Volumen 5prozentiger holzgeistiger Chlorwasserstoffsäure. Beim Verdampfen des Methylalkohols krystallisierte reines Asterin in ziemlich großen Krystallen aus, nämlich in langen, gerade abgeschnittenen Prismen; das Präparat zeigte mit Eisenchlorid rein blaue Reaktion in alkoholischer Lösung.

Das Callistephin war nur nach möglichst vollständiger Isolierung des Cyanidinderivates aus den Mutterlaugen zu gewinnen. Die mit Alkohol und Äther gefällte Substanz wurde von neuem in Methylalkohol aufgenommen und die Lösung mit stärkerer, etwa 10prozentiger Salzsäure vermischt. Bei langsamem Verdunsten des Alkohols krystallisierten orangerote, haarförmige Nadeln aus, die im Gegensatz zum Asterin keine Eisenreaktion gaben. In einem anderen Falle haben wir 3,4 g des durch das Bleisalz gewonnenen Anthocyangemisches durch fraktionierte Krystallisation aus Äthylalkohol verarbeitet. Die Substanz wurde in 30 ccm 0,2prozentiger alkoholischer Salzsäure gelöst und mit vier Tropfen 12prozentiger wäßriger Salzsäure versetzt. Die Abscheidung des Asterins begann sofort. Nach 5 Stunden filtrierten wir 1,0 g Chlorid ab, das nach der rein blauen Eisenchloridreaktion bereits einheitlich war. Den Anteil aus der Mutterlauge gewannen wir durch Fällen mit Äther zurück und erhielten daraus durch Wiederholung des Verfahrens 1,2 g Anthocyangemisch. Dann lieferte die Mutterlauge beim Vermischen mit 9prozentiger Salzsäure und Verdunsten des Alkohols eine Krystallisation von Callistephin, das mit 12prozentiger Salzsäure gewaschen und noch einmal

Digitized by Google

aus einem Gemisch von Methylalkohol und 12prozentiger Salzsäure umkrystallisiert wurde.

Asterinchlorid, $C_{21}H_{21}O_{11}Cl$.

Das Anthocyan scheidet sich aus methylalkoholisch-wäßriger Salzsäure als schöne broncebraune oder rotbraune, lebhaft metallglänzende Krystallisation ab, welche — ganz verschieden von dem in dünnen Blättchen krystallisierenden Chrysanthemin — aus derben, gerade endigenden Prismen besteht. Sie erscheinen unter dem Mikroskop braun, dünne Krystalle hellgraubraun. In der Zusammensetzung und im Krystallwassergehalt stimmt das Asterin mit dem Chrysanthemin überein.

I. 0,2401 g (lufttr.) verloren im Exsiccator 0,0118 g und bei 105° im Vak. 0,0006 g.
II. 0,3000 g (lufttr.) verloren im Exs. 0,0137 g und bei 105° im Vak. 0,0027 g.

	Ber. für	Gef.	
	$C_{21}H_{21}O_{11}Cl.1^1/_2H_2O$	I	II
$1^1/_2H_2O$	5,45	5,16	5,47

I. 0,1341 g (wasserfrei) gaben 0,2557 CO_2 und 0,0534 H_2O.
II. 0,0908 g gaben 0,0273 AgCl.

	Ber. für	Gef.	
	$C_{21}H_{21}O_{11}Cl$	I	II
C	52,01	52,00	—
H	4,33	4,45	—
Cl	7,32	—	7,43

Dieser Asternfarbstoff ist in Wasser wie Chrysanthemin mit bräunlichroter Farbe leicht löslich, beim Verdünnen wird die Flüssigkeit etwas blaustichiger, weiterhin farbschwächer und farblos infolge der Bildung von Pseudobase. Im Verhalten gegen Eisenchlorid, Soda und Natronlauge und in der Verteilung zwischen Säure und Amylalkohol stimmen die zwei Monoglucoside des Cyanidins genau überein, unterscheidend ist die Löslichkeit in Alkohol und besonders in Salzsäure sowie in Schwefelsäure.

Digitized by Google

In Äthylalkohol, der etwas Chlorwasserstoff enthält, ist nämlich Asterin schon in der Kälte leicht löslich, noch leichter in Methylalkohol; Chrysanthemin ist in Alkohol ziemlich schwer löslich.

In 0,5prozentiger Salzsäure ist Asterin recht leicht löslich, weit leichter als das Isomere; auch in 3prozentiger Säure löst es sich leicht, sogar leichter als Idaein, im Gegensatz zu dem schwer löslichen Chrysanthemin. Selbst in 7prozentiger Salzsäure ist Asterin noch beträchtlich löslich. Schon bei gelindem Erwärmen löst es sich hierin recht leicht, während Chrysanthemin erst bei Siedehitze ziemlich leicht löslich ist und sich bei geringer Abkühlung sofort als eine im auffallenden Licht violett erscheinende Krystallhaut wieder abscheidet.

Hingegen ist Asterinchlorid in der Kälte nur ziemlich leicht löslich in 7prozentiger Schwefelsäure, merklich schwerer als das darin recht leicht lösliche Chrysanthemin.

Hydrolyse des Asterins.

Die Spaltung beim Kochen mit 20prozentiger Salzsäure bestätigte die Isomerie mit dem Chrysanthemin.

0,2822 g (wasserfrei) gaben 0,1990 g Cyanidinchlorid (exsiccatortrocken) und Glucose a) mit Fehlingscher Lösung bestimmt 0,0988 g, b) polarimetrisch 0,0892 g (50 ccm, l=4, $\alpha_D = +0{,}378^0$).

	Ber. für $C_{21}H_{21}O_{11}Cl$		Gef. a	b
$C_{15}H_{11}O_6Cl.H_2O$	70,28	70,53	—	—
$C_6H_{12}O_6$	37,15		35,0	31,6

Der zuckerfreie Farbstoff lieferte beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure kein Methyljodid und er war nach Zusammensetzung und Eigenschaften identisch mit Cyanidin. Beim Vergleich mit den Präparaten dieses Anthocyanidins z. B. aus der Rose und aus Chrysanthemum fanden wir es charakteristisch, daß das Chlorid beim Kochen mit 0,01prozentiger, sogar mit 0,1prozentiger Salzsäure hydrolytische Dissoziation erleidet, so daß der Farbstoff bei größerer Konzentration der Lösung schon

Digitized by Google

in der Hitze, sonst beim Erkalten in violetten Kryställchen ausfällt.

0,1788 g (lufttrocken) blieben unverändert im Exsiccator und verloren im Vakuum bei 105° 0,0101 g.

	Ber. für $C_{15}H_{11}O_6Cl.H_2O$	Gef.
H_2O	5,29	5,65

0,1676 g (wasserfrei) gaben 0,3432 CO_2 und 0,0524 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{11}O_6Cl$	Gef.
C	55,81	55,85
H	3,41	3,50

Callistephinchlorid, $C_{21}H_{21}O_{10}Cl$.

Die bronceglänzende, dunkelbraunrote Masse des Farbstoffs besteht aus haarfeinen Krystallnadeln, die unter dem Mikroskop orangegelb erscheinen. Im Wassergehalt, der zwischen 2 und $2^1/_2$ Molen liegt, und in der Zusammensetzung stimmt das Anthocyan genau mit dem Pelargonenin von Willstätter und Bolton überein, während die Reaktionen, die Farbe der Lösungen und alle Löslichkeitsverhältnisse große Unterschiede zeigen.

0,1453 g (lufttrocken) verloren im Exsiccator 0,0076 und im Vakuum bei 105° weiterhin 0,0041 g.

	Ber. für $C_{21}H_{21}O_{10}Cl.2^1/_2H_2O$	Gef.
$2^1/_2H_2O$	8,77	8,05

0,0954 g (wasserfrei) gaben 0,1883 CO_2 und 0,0393 H_2O.

	Ber. für $C_{21}H_{21}O_{10}Cl$	Gef.
C	53,76	53,84
H	4,52	4,61

In Wasser ist Callistephinchlorid leicht löslich mit gelbroter Farbe, die beim Verdünnen violettstichiger und allmählich durch Carbinolbildung farblos wird. In Alkohol ist es schon kalt leicht löslich mit gelblichroter Farbe und bläulichem Tingieren, die Lösung gibt keine Reaktion mit Eisenchlorid. In Amylalkohol ist das Anthocyan violett tingierend rot, und zwar etwas gelbstichiger als Pelargonenin, viel gelber als Pelargonidin. Die Lösungen des Callistephins in den Alkoholen fluorescieren nicht, Pelargonenin hingegen zeichnet sich durch starke Fluorescenz aus.

Digitized by Google

In der Verteilung zwischen Amylalkohol und verdünnten Mineralsäuren entspricht das Callistephin den übrigen Monoglucosiden.

Charakteristisch für den neuen Farbstoff ist seine große Löslichkeit in wäßriger Säure. Während Pelargonenin schon in 0,5prozentiger Salzsäure sehr schwer löslich ist, löst sich Callistephin darin sehr leicht und auch leicht in viel stärkerer, z. B. 7prozentiger, sogar noch ziemlich leicht in 10prozentiger Salzsäure schon in der Kälte; die konzentrierten Lösungen verwandeln sich beim Stehen in gelatinöse Massen. Auch in 7prozentiger Schwefelsäure ist es leicht löslich.

Die Farbe des Callistephins bei mittlerer Konzentration in verdünnter Säure ist gelbrot, in großer Verdünnung rötlichgelb, Pelargonidin in verdünnter Salzsäure ist viel mehr bläulichrot, Pelargonenin etwas blaustichiger als Callistephin und durch bläuliches Tingieren seiner salzsauren Lösung von ihm zu unterscheiden.

Die saure Lösung des Callistephins schlägt mit Soda und sogar mit Alkalilauge nur in Rotviolett bis Violettrot um, während Pelargonenin schon mit Soda violettblau wird. Auch mit alkoholischer Kalilauge gibt Callistephin ein rötliches Violett, die Flüssigkeit ist etwas violetter als die wäßrig-alkalische Lösung.

Spaltung des Glucosides.

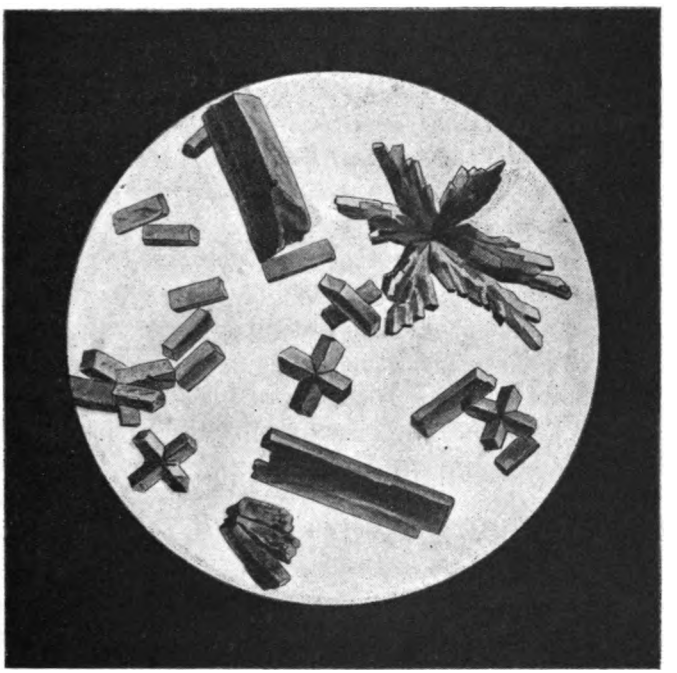
Zufolge der Hydrolyse, die wie bei den anderen Beispielen verlief, ist das Callistephin eine Verbindung von Pelargonidin und 1 Mol Glucose.

0,4108 g (lufttrocken) gaben 0,2693 g exsiccatortrocknes Anthocyanidin und Glucose a) nach der Bestimmung mit Kupferlösung 0,1321, b) nach polarimetrischer Bestimmung 0,1189 g (100 ccm, $l = 4$, $\alpha_D = + 0{,}252°$).

	Ber. für $C_{21}H_{21}O_{10}Cl.2^1/_2H_2O$		Gef. a	Gef. b
$C_{15}H_{11}O_5Cl.H_2O$	63,20	65,6	—	—
$C_6H_{12}O_6$	35,05	—	32,2	28,9

Digitized by Google

Der in sägeförmigen und zahnartig aneinandergereihten orangegelben Krystallblättern erhaltene zuckerfreie Farbstoff erwies sich bei der Prüfung im Zeiselschen Apparate methylfrei. Die Krystallisation aus Jodwasserstoffsäure und Phenol pflegt eine gute Reinigung der Anthocyanidine zu sein. Nach der Umwandlung mit



Hilfe von Chlorsilber in das Chlorid und Krystallisation desselben aus einem Gemisch von Alkohol und 7 prozentiger Salzsäure erhielten wir das Pelargonidinchlorid in schönen dunkelbraunroten Krystallen mit grünlichem Metallglanz. Unter dem Mikroskop beobachteten wir derbe vierseitige Prismen, häufig Durchwachsungszwillinge (s. Figur). Aus 0,5 prozentiger Salzsäure, worin das Chlorid kalt schwer, heiß langsam, aber bedeutend löslich ist, krystallisiert es auf Zusatz von konzentrierter Säure in kleinen, dünnen, xanthophyllähnlichen Blättchen, aus der heißen Lösung

Digitized by Google

in 1prozentiger Salzsäure beim Versetzen mit dem doppelten Volumen 20prozentiger Salzsäure in Zwillingen von Schwalbenschwanzform. In diesen Eigenschaften, auch hinsichtlich der Leichtlöslichkeit in Alkohol und der tiefblauen Farbe der sodaalkalischen Lösung stimmte das Pelargonidin mit den Vergleichspräparaten überein.

0,1276 g (lufttr.) blieben im Exsiccator unverändert und verloren bei 105° im Vakuum 0,0073 g.

	Ber. für $C_{15}H_{11}O_5Cl.H_2O$	Gef.
H_2O	5,55	5,72

0,1078 g (wasserfrei) gaben 0,2325 CO_2 und 0,0352 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{11}O_5Cl$	Gef.
C	58,72	58,81
H	3,62	3,65

XIV. Über die Farbstoffe der Kirsche und der Schlehe;

von *R. Willstätter* und *Ernst H. Zollinger.*

Einleitung.

In den Früchten sind die Glucoside des Cyanidins sehr verbreitet; wir finden sie in gelbroten und roten Beeren, auch in braunen und dunkelblauen. Zuerst ist der Preiselbeerfarbstoff Idaein, ein Monoglucosid des Cyanidins, isoliert worden[1]); zu den Derivaten des letzteren zählen auch, wie die Farbe in wäßriger und in alkoholischer Lösung und die Reaktionen zeigen, die Anthocyane der Johannisbeere und der Himbeere, die noch nicht isoliert worden sind. Im folgenden beschreiben

[1]) R. Willstätter und H. Mallison, diese Annalen **408**, 15 (1914/15).

Digitized by Google

wir zwei neue Beerenfarbstoffe dieser Gruppe, nämlich das Anthocyan der süßen Kirsche (Prunus avium L.) und das der Schlehe oder des Schwarzdorns (Prunus spinosa L.). Die Nomenklatur dieser Anthocyane bringt uns in einige Verlegenheit, die noch größer zu werden droht, wenn wir mit unserer Untersuchung in der Gattung der Pruneen fortfahren. Da die neuen Farbstoffe nahe Verwandte des Cyanins sind, schlagen wir vor, sie als „Keracyanin" (von κέρασος, Kirsche) und „Prunicyanin" (für den Farbstoff der Schlehe) zu bezeichnen; ähnlich wird ein Isomeres des Cyanins aus einer gewissen Sorte von Papaver Rhoeas als Mekocyanin eingeführt werden.

Es war uns überraschend, anstatt eines Delphinidinderivates, das man hätte vermuten können, aus der blauschwarzen Haut der Schlehenfrucht einen rein roten Farbstoff zu gewinnen und gleichfalls ein Cyanidinglucosid in der Fruchthaut der Pflaume (Prunus domestica L.) anzutreffen.[1]) Die auffallend tiefe Farbe, welche das Cyanidin den Früchten zu geben vermag, fordert eine Erklärung. Wir glauben sie in der Beobachtung zu finden, daß die Farbe mancher Anthocyane (Oenin, Myrtillin) durch Gerbsäure, diejenige anderer Anthocyane (Cyanin) durch Gerbsäure zusammen mit Metallsalzen (z. B. Eisensalzen) wesentlich vertieft wird. Genauere Aufschlüsse über die Formen, in welchen die Cyanidinglucoside in den dunkelblauen Früchten vorkommen, sind von weiteren Untersuchungen zu erwarten.

Die Isolierung der Anthocyane aus den Beeren und anderen Früchten ist besonders schwierig, wenn der Farbstoff, wie in der Himbeere, ziemlich gleichmäßig in

[1]) Das Anthocyan der Pflaume steht den hier beschriebenen Cyanidinverbindungen sehr nahe. In mineralsaurer und in alkoholischer Lösung ist die Farbe cyaningleich, die Verteilung zwischen wäßriger und amylalkoholischer Schicht ist diglucosidisch, die Farbe schlägt mit Soda in Violett, mit Natronlauge in Blau um. Mit Eisenchlorid gibt das Anthocyan in Alkohol violette Reaktion. Diese wird indessen wohl, wie beim Schlehenfarbstoff, durch Beimischungen beeinflußt sein.

Digitized by Google

der ganzen Frucht vorkommt und wenn er durch eine außerordentliche Menge von Zucker und anderen Begleitstoffen verdünnt wird. Leichter ist die Aufgabe bei Früchten mit anthocyanführender Haut, sei es, daß der Farbstoff in ihr nur angereichert ist (Heidelbeere) oder daß er ausschließlich in der Haut auftritt (Pflaume, Schlehe). Nur in diesem Falle ist die Konzentration der Farbstoffe eine ähnlich große wie in den Blüten.

Wir haben uns die Aufgabe gestellt, die beiden Anthocyane zu isolieren und kennen zu lernen, aber die Arbeit ist nicht so weit geführt worden, daß für ihre Gewinnung gut ausgearbeitete Methoden anzugeben sind. Der Kirschen- und der Schlehenfarbstoff sind Diglucoside des Cyanidins. Das Keracyanin ist gut krystallisiert und dem Cyanin sehr ähnlich; das Prunicyanin ist schwierig krystallisierbar und in Säure jeglicher Konzentration so leicht löslich, daß es schwer ist, die Substanz vollkommen rein darzustellen. Infolgedessen ist das Prunicyanin noch nicht genügend untersucht worden. Wie Keracyanin dem Cyanin, ebenso nahe steht (besonders im Verhalten gegen Säuren) Prunicyanin, wie die folgende Tabelle erkennen läßt, dem aus Papaver Rhoeas gewonnenen Mekocyanin, das in der XVIII. Abhandlung beschrieben werden soll. Wahrscheinlich ist die Anordnung der zwei Zuckermoleküle die gleiche in diesen paarweise zusammengehörenden Anthocyanen.

In ihrer Zusammensetzung unterscheiden sich die zwei Beerenfarbstoffe von den beiden Blütenfarbstoffen dadurch, daß sie außer einem Molekül Hexose ein Molekül Rhamnose enthalten. Die Rhamnoglucoside des Cyanidins reihen sich den Rhamnose-Hexose-Verbindungen der Flavonole an, von denen eine Anzahl bekannt ist, wie das weit verbreitete Rutin[1]), ein Rhamnoglucosid des

[1]) E. Schmidt hat gemeinsam mit seinen Schülern M. Waliaschko, D. H. Brauns und A. Wunderlich [Arch. d. Pharm. **242**, 210, 225, 383, 547, 556 (1904); Arch. d. Pharm. **246**, 224, 241, 256, (1908)] die große Verbreitung des Rutins festgestellt, indem er

Digitized by Google

	Cyaninchlorid	Keracyaninchlorid	Prunicyaninchlorid	Mekocyaninchlorid
Komponenten	Cyanidin + 2 Glucose	Cyanidin + Rhamnose + Glucose	Cyanidin + Rhamnose + eine Hexose	Cyanidin + 2 Glucose
Krystallform	rhombenförmige Blättchen	Feine Nädelchen	Kuglige Gebilde	Granatähnliche Gebilde
Löslichkeit in Salzsäure	sehr schwer löslich	ziemlich schwer löslich	sehr leicht löslich bei jeder Säurekonz.	sehr leicht löslich bei jeder Säurekonz.
Reaktion mit Soda	blau	rotstichig violett	blauviolett	blauviolett
Verteilung zwischen verd. Salzsäure und Amylalkohol	diglucosidisch	monoglucosidähnlich	monoglucosidähnlich	diglucosidisch

Quercetins, und das Xanthorhamnin, ein Rhamnogalaktosid.

---

seine Identität mit Violaquercitrin, Sophorin, Cappern-Rutin u. a. nachwies. Die in diesen Arbeiten ausgeführten Bestimmungen der Rhamnose in den Glucosiden enthalten leider einen erheblichen Fehler in der Berechnung. Diese ist stets mit der Formel:

Rhamnose = $1{,}65\,p + 1{,}84\,p^2 + 0{,}010$ [vgl. Arch. d. Pharm. **246**, 235] anstatt der von W. B. Ellett und B. Tollens [Ber. **38**, 494 (1905)] abgeleiteten Formel

$$\text{Rhamnose} = 1{,}65\,p - 1{,}84\,p^2 + 0{,}010$$

ausgeführt worden. Schon der Vergleich mit der Tabelle von Ellett und Tollens zeigt, daß für den Quotienten Phloroglucid: Rhamnose viel zu hohe Werte berechnet worden sind. Die in diesen Arbeiten angeführten zahlreichen Rhamnosebestimmungen (Arch. d. Pharm. **242**, 215, 245, 389, 553, 560; **246**, 235, 251) führen also in Wirklichkeit zu viel niedrigeren Werten, als die Autoren angenommen hatten und als die Theorie erwarten läßt.

Statt der Zahlen: 28,76, 19,96, 22,06, 22,98, 25,31, 29,27, 31,90, 27,90, 26,64, 27,40, 29,80, 26,90, 27,2, 29,8, 30,7 ergeben sich nämlich die Zahlen: 21,89, 16,14, 17,26, 18,24, 19,69, 22,72, 23,94, 21,49, 20,33, 20,37, 20,49, 20,69, 18,55, 19,84, 20,37. (s. Forts. a. f. S.)

Digitized by Google

Keracyanin und Prunicyanin zeigen im Vergleich mit den verwandten Diglucosiden einen wichtigen Unterschied in den Löslichkeitsverhältnissen, nämlich in der Verteilung zwischen verdünnter Mineralsäure und Amylalkohol. Cyanin und andere Diglucoside verteilen sich, was in genügend verdünnter Lösung zu bestimmen ist[1]), derart, daß 1—2 Proz., die Monoglucoside (Oenin und Myrtillin) so, daß 10—11 Proz. in den Amylalkohol übergehen. Die Rhamnoglucoside des Cyanidins haben nun Verteilungszahlen ergeben, die sich den Zahlen der Monoglucoside sehr nähern. Bei der Anwendung der wichtigen Verteilungsprobe muß diese Eigentümlichkeit der Rhamnosederivate berücksichtigt werden. Es wird von Interesse sein, auch einmal ein Monorhamnosid des Cyanidins, das dem Quercitrin entsprechen würde, kennen zu lernen.

Der Farbstoff der Kirsche.

Isolierung des Keracyanins.

Wir gewannen den Farbstoff aus der dunkelrotbraunen Haut der süßen Kirsche. Die Steinfrucht wurde entkernt und die ledrige Haut in einer Saftpresse vom Fleische getrennt; die noch feuchten Beerenhäute sind in der hydraulischen Presse vollends von dem farbarmen Saft befreit worden, und zwar möglichst rasch, da der Farbstoff beim Liegen der Haut an der Luft unter Braunwerden schnell verdirbt. Der Preßrückstand aus 150 kg

---

Ferner sind zu ersetzen: 48,99, 49,29 durch die Zahlen 38,08, 38,24.

Die neu berechneten Werte ergeben nicht mehr das einfache Verhältnis zwischen Rhamnose und der neben ihr vorkommenden Hexose. Auch eine von uns mit Rutin (aus Viola tricolor) ausgeführte Rhamnosebestimmung stimmt mit den korrigierten Zahlen von Schmidt und Wunderlich überein, aber nicht mit dem in jenen Arbeiten aufgestellten theoretischen Werte.

0,7442 g Rutin (kryst. mit $3H_2O$) gaben 0,0728 g Phloroglucid.

	Ber. für $C_{27}H_{30}O_{16} + 3H_2O$	Gef.
$C_6H_{12}O_5.H_2O$	27,4	20,1

[1]) Siehe Abhandlung XVI.

Digitized by Google

Kirschen, in Flaschen mit Eisessig ausgezogen, hat 15 Liter braunroten Extrakt geliefert; hieraus ist durch Äther eine große Menge sirupöser Fällung niedergeschlagen worden, welche den Farbstoff in sehr verdünntem Zustand enthielt.

Reinigung durch fraktionierte Fällung. Nachdem wir das gummiartige Rohprodukt zweimal aus Methylalkohol, der 0,5 Proz. Chlorwasserstoff enthielt, umgefällt hatten, lösten wir es von neuem in 2,5 Liter schwacher, methylalkoholischer Salzsäure. Diesmal blieb eine beträchtliche Menge farbloser Beimischung ungelöst. Ein weiteres großes Quantum von Begleitstoffen fällten wir, allerdings etwas anthocyanhaltig, durch Vermischen mit 3,35 Liter absolutem Alkohol, der 100 ccm Äther enthielt.

Fraktionierte Bleisalzfällung. Wenn wir das Anthocyan und seine Begleitstoffe durch Bleiacetat fällen, so entsteht ein Gemisch von Salzen, dem durch Eisessig der Farbstoff entzogen wird, während schwerer angreifbare farblose Bleisalze ungelöst bleiben.

Als sich das Keracyanin nicht nach der von Willstätter und Nolan bei den Anthocyanen der Rose und der Päonie angewandten Methode durch Behandlung mit Eisessig-Methylalkohol-Chlorwasserstoff reinigen ließ, fällten wir die bei dem Versuche erhaltene Lösung vollständig mit Bleiacetat. Dann wurde zur Suspension der Bleisalze so viel Eisessig hinzugefügt, daß beinahe nur die farblosen Bleisalze hinterblieben. Nach dem Abfiltrieren wurde das gelöste Anthocyan durch Zusatz von mehr Bleiacetat oder einfach mit Äther gefällt, der Niederschlag mit methylalkoholischer Salzsäure zersetzt und der Farbstoff von neuem durch Äther in Flocken niedergeschlagen, die noch immer gummiartig und recht zerfließlich waren.

Fraktionierung durch langsame Fällung mit Äther. Das aus den Bleisalzen gewonnene rohe Chlorid wurde in 0,1prozentiger methylalkoholischer Salzsäure gelöst und in einer Schale im Exsiccator über Äther aufgestellt.

Digitized by Google

Der in 18 Stunden gebildete erste Niederschlag war sirupös und verhältnismäßig arm an Farbstoff. Die dekantierte Flüssigkeit gab in weiteren fünf Tagen eine zweite Abscheidung, wiederum sirupös, aber durchsetzt mit schönen Drusen von Krystallen, die sich durch ihre Schwerlöslichkeit auszeichneten und die sich daher durch Anreiben mit 0,5prozentiger äthylalkoholischer Chlorwasserstoffsäure rein erhalten ließen. Dann lieferte die Mutterlauge eine nochmalige Krystallisation beim Versetzen mit 9prozentiger wäßriger Salzsäure und Stehenlassen zum Verdunsten von Alkohol und Äther. Auch die erste Fraktion aus dem Ätherexsiccator gab noch reinen Farbstoff, als wir sie aus methylalkoholischer Lösung in Form des Natriumsalzes fällten und den Niederschlag in methylalkoholisch-wäßriger Salssäure lösten und zur Krystallisation aufstellten.

Die Ausbeute an krystallisiertem Chlorid betrug $2^1/_4$ g; das Präparat war dunkelbroncebraun, dem Cyanin sehr ähnlich.

Keracyaninchlorid, $C_{27}H_{31}O_{15}Cl$.

Das reine Anthocyan ist wie Cyanin bei der Krystallisation schwerer löslich geworden und es tritt in Hydraten von verschiedener Löslichkeit auf.

Um den Farbstoff für die Analyse zu reinigen, lösten wir ihn in sehr schwacher Salzsäure (10 ccm für 1,3 g) und vermischten die Flüssigkeit mit dem doppelten Volumen 10prozentiger Salzsäure. In einigen Tagen krystallisierte ein großer Teil in leuchtend roten Flocken sehr feiner, oft büschelförmig angeordneter Nädelchen (Figur), die unter dem Mikroskop nur gelb erschienen, während das Pulver rot war. Dieses Präparat (I) enthielt 4 Mole Wasser, wovon es drei im Exsiccator verliert. Ein anderes, wasserärmeres Hydrat (Präp. II) krystallisierte aus wäßrig-methylalkoholischer Salzsäure (0,85 g Chlorid in 8 ccm Methylalkohol mit dem Doppelten 7prozentiger Salzsäure) in derben, unter dem Mikroskop braungelben Prismen.

Digitized by Google

Die Gewichtsminderung dieser Krystalle beim Trocknen entsprach 3 Molen Wasser; die Abnahme im Exsiccator betrug die Hälfte.

Präp. I. 0,5297 g (lufttrocken) verloren im Exsiccator 0,0385 g und weiterhin im Vakuum bei 105° 0,0138 g.

Präp. II. 0,7219 g (lufttrocken) verloren im Exsiccator 0,0300 g und bei 105° 0,0300 g.

	Ber. für		Gef.	
	$C_{27}H_{31}O_{15}Cl.4H_2O$	$C_{27}H_{31}O_{15}Cl.3H_2O$	I	II
$4H_2O$	10,52	—	9,89	—
$3H_2O$	—	7,89	—	8,32

0,2034 g (bei 105° getr.) gaben 0,3851 CO_2 und 0,0903 H_2O.

	Ber. für $C_{27}H_{31}O_{15}Cl$	Gef.
C	51,39	51,63
H	4,92	4,97

Der Kirschenfarbstoff gleicht dem Cyanin in der Farbe seiner mineralsauren und alkoholischen Lösungen

Digitized by Google

und unterscheidet sich von ihm durch den Farbumschlag in Violett mit Soda und durch seine größere Löslichkeit in verdünnter Säure, Alkohol und Amylalkohol.

Die Verteilung zwischen Amylalkohol und 0,5prozentiger Salzsäure ist unter den in der XVI. Abhandlung mitgeteilten Bedingungen bestimmt worden; sie hat für die diglucosidischen Anthocyane der Kirsche und der Schlehe die folgenden besonders hohen Werte ergeben:

Beim ersten Ausschütteln gehen 6,7, beim zweiten 6,5 Proz. Keracyaninchlorid in den Amylalkohol; die entsprechenden Zahlen für das Prunicyaninchlorid sind noch höher, nämlich 9,6 und 8,9 Proz.

Die Löslichkeit dieser Farbstoffe in Amylalkohol ist immerhin so mäßig, daß sie nicht hinreicht, um bei Anwendung konzentrierterer Farbstofflösungen dasselbe Bild zu geben, wie es die mit den genügend verdünnten Lösungen ermittelten Werte der Verteilung darstellen. Prüft man die Verteilung mit konzentrierterer Farbstofflösung, so ist der Betrag der vom Amylalkohol bis zu seiner Sättigung aufgenommenen Farbstoffe verhältnismäßig klein und die Verteilung scheint sich dann derjenigen des Cyanins und anderer Diglucoside zu nähern.

Das Keracyaninchlorid löst sich in heißem Wasser leicht, es entfärbt sich wie die meisten Anthocyane durch Carbinolbildung. In Methylalkohol, der etwas Chlorwasserstoff enthält, ist das Chlorid schon in der Kälte sehr leicht löslich, in Äthylalkohol ziemlich leicht. Diese Beschreibung bezieht sich auf das Hydrat mit 4 Mol. Wasser (Nädelchen); die zweite Modifikation ist in Alkohol schwerer löslich.

Charakteristisch ist das Verhalten gegen verdünnte Säuren. Der Farbstoff löst sich in der Kälte in 0,01- bis 0,1prozentiger Salzsäure nur schwer, hingegen leicht in 1prozentiger Säure; dann nimmt mit steigendem Chlorwasserstoffgehalt die Löslichkeit wieder ab. 3prozentige Salzsäure löst wenig, 7prozentige in der Kälte recht schwer, heiß beträchtlich. Aus dieser heißen Lösung,

Digitized by Google

aber auch aus der in der Kälte gebildeten Lösung in 1prozentiger Salzsäure krystallisiert das Chlorid in einiger Zeit gut aus, während es aus den in der Wärme bereiteten Lösungen in den schwachen Salzsäuren beim Stehen nicht oder nur schwierig krystallisiert. Diese Erscheinung beruht auf der hydrolytischen Dissoziation der Chloride in schwach salzsauren Lösungen. Durch Hydrolyse und Hydratbildung werden die Lösungserscheinungen bei den Oxoniumsalzen kompliziert.

Die Löslichkeit in Säuren ist viel geringer als bei Mekocyanin, andererseits ist sie z. B. in 1prozentiger Salzsäure 20mal größer als die des Cyanins. Diese Säure nahm bei 20° (in 20 Stunden) 0,29 Proz., 1,5prozentige Salzsäure 0,14 Proz. Keracyaninchlorid auf (feinnadlige Krystalle, lufttrocken).

Die saure Anthocyanlösung schlägt mit Soda in etwas rotstichiges Violett um, ebenso mit Dinatriumphosphat, aber mit Natronlauge in Kornblumenblau. In der Eisenchloridreaktion (in Alkohol blau, beim Verdünnen mit Wasser blaustichig violett, und zwar beständig) stimmt der Kirschenfarbstoff mit Cyanin überein.

Das Pikrat des Keracyanins ist leicht löslich.

Spaltung des Anthocyans.

Das krystallisierte Chlorid wurde in Mengen von 0,2 g in 3 ccm 0,1prozentiger Salzsäure gelöst und mit 11 ccm 20prozentiger Säure versetzt; es war erforderlich, vom beginnenden Sieden an $2^1/_2$ bis 3 Minuten zu kochen. Bei dieser Behandlung zeigten die Rhamnoside einen charakterischen Caramelgeruch, den wir bei den Hexosederivaten nie beobachtet haben. Das Cyanidin krystallisierte nach dem Erkalten so vollständig aus, daß der kleine Anteil vernachlässigt werden konnte, der im Filtrat gelöst blieb.

Die Berechnung des mit Fehlingscher Lösung bestimmten Zuckers geschah mit der Annahme, daß äquivalente Mengen an Rhamnose und Hexose vorliegen. In

Digitized by Google

Wirklichkeit leidet bei dem Erhitzen mit der Salzsäure die Pentose verhältnismäßig mehr, so daß die Drehung etwas größer ist als diejenige eines äquimolekularen Gemisches der mit Fehlingscher Lösung bestimmten Menge von Rhamnose + Glucose. Die Berechnung des Zuckers nach der Polarisation, welcher das arithmetische Mittel der spezifischen Drehungen von Glucose und Rhamnose zugrunde liegt, ergibt daher scheinbar einen etwas zu hohen Wert.[1])

I. 0,2013 g Keracyaninchlorid (bei 105° getr.) gaben 0,1158 g Cyanidinchlorid (exsiccatortr.) und Glucose + Rhamnose a) 0,0911 g nach Sonntag und Bertrand, b) 0,1089 g durch Polarisation (25 ccm, l = 4, $\alpha = 0{,}54°$).

II. 0,2125 g Chlorid gaben 0,1216 g Cyanidinchlorid (exsiccatortr.) und Glucose + Rhamnose a) 0,1036 g nach Sonntag und Bertrand, b) 0,1197 g durch Polarisation (25 ccm, l = 4, $\alpha = 0{,}588°$).

	Ber. für	Gef.			
	$C_{27}H_{31}O_{15}Cl$	I		II	
$C_{15}H_{11}O_6Cl.H_2O$	54,0	57,5		57,2	
		a	b	a	b
$C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_5$	54,6	45,3	54,1	48,8	56,3

Die Rhamnose wurde durch Überführung in Methylfurfurol qualitativ nachgewiesen und als braunes Phloroglucid gefällt; in dieser Form wurde sie nach W. B. Ellett und B. Tollens[2]) quantitativ bestimmt; die Berechnung geschah nach der Formel:

---

[1]) Hierdurch erklärt sich die Anomalie, daß die Zuckerbestimmung durch die Drehung einen höheren Wert ergibt als die Bestimmung nach Sonntag und Bertrand. Mindestens derselben Differenz in den Zuckerbestimmungen muß man bei dem Rhamnoglucoside Rutin (Violaquercitrin) begegnen, da dieses außerdem einen zu geringen Rhamnosegehalt besitzt.

0,2818 g Rutin (mit $3H_2O$) gaben Glucose + Rhamnose a) mit Fehlingscher Lösung 0,1270 g, b) durch Polarisation 0,1534 g (25 ccm, l = 4, $\alpha = 0{,}754°$).

	Ber. für.	Gef.	
	$C_{27}H_{30}O_{16} + 3H_2O$	a	b
$C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_5$	54,4	45,1	54,4

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 38, 492 (1905) und B. Tollens in Abderhaldens Biochem. Arbeitsmethoden II, 135.

Digitized by Google

Rhamnose (+ 1 Mol. Krystallwasser) = Ph. 1,65 – Ph². 1,84 + 0,010.

0,5474 g Keracyaninchlorid (wasserfrei) gaben 0,0924 g Phloroglucid.

	Ber. für $C_{27}H_{31}O_{15}Cl$	Gef.
$C_6H_{12}O_5.H_2O$	28,86	26,79

Cyanidin.

Das Anthocyanidin ist in dünnen und in derberen braunen Prismen auskrystallisiert, deren Pulver rotbraun war. Aus 1prozentiger Salzsäure, die das Chlorid in der Wärme beträchtlich löst, krystallisierte es langsam in feinen Nadeln. Die Reaktionen mit Soda und mit Eisenchlorid, die Löslichkeit in Salzsäure verschiedener Konzentrationen sowie in Schwefelsäure und die Bildung der violetten Farbbase bei der hydrolytischen Dissoziation des Salzes haben die Identität mit dem Cyanidin ergeben, die durch die Bestimmung des Krystallwassers (im Hochvakuum bei 105°) bestätigt worden ist. (0,2199 g verloren 0,0122 g, d. i. 5,55 Proz.; ber. für $C_{15}H_{11}O_6Cl.H_2O$ 5,29 Proz.)

Der Farbstoff der Schlehenbeere.

Die Haut einer Schlehenbeere ist extrahiert, der Farbstoff als Chlorid gefällt worden. Ein solches Rohprodukt kommt in seinen Reaktionen dem Kirschenfarbstoff nahe in der cyaningleichen Farbe seiner Lösungen, in der violetten Farbe beim Versetzen mit überschüssiger Soda und in der Verteilung zwischen verdünnter Säure und Amylalkohol. Ein Unterschied aber hat zu einer vergleichenden Untersuchung Anlaß gegeben; der Schlehenfarbstoff in der noch unreinen Form gab in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid Violett, während die bekannten Cyanidinglucoside blaue Farbreaktion geben. Es hat sich indessen gezeigt, daß diese Differenz im Laufe der Reinigung verschwindet. Sie erklärt sich dadurch, daß die Eisenreaktion des Cyanins durch Gerbstoffe beeinflußt wird. Wenn man Cyaninchlorid in einem Tropfen heißen

Digitized by Google

Wasser auflöst, mit Alkohol verdünnt und mit Tannin versetzt, so ändert sich der Farbton der Lösung nicht. Aber sie gibt beim Versetzen mit Eisenchlorid anstatt der blauen eine blauviolette bis rötlichviolette Reaktion, je nach der Menge der Gerbsäure. Sodann entsteht ein tiefblauer oder violetter Niederschlag.

Um die Schlehenbeere in größeren Mengen zu verarbeiten, haben wir sie kurze Zeit in warmes Wasser eingelegt. Die Häute ließen sich dann abziehen, sie wurden zwischen den Fingern und schließlich zwischen Filtrierpapier ausgedrückt. Die noch feuchten Häute wurden in Eisessig eingelegt und aus dem braunroten Extrakt nach längerem Stehen das Farbsalz mit methylalkoholischer Salzsäure und Äther gefällt, sehr unrein, als roter Sirup von gummiartiger Beschaffenheit.

Zunächst trennten wir einen Teil der Begleitstoffe, die in Alkohol unlöslich waren, durch wiederholtes Aufnehmen des Rohproduktes in chlorwasserstoffhaltigem Methylalkohol und Fällen mit absolutem Alkohol ab; den Farbstoff gewann man aus dem Filtrat durch Verdünnen mit Äther wieder.

Hierauf wurden Versuche ausgeführt, das Anthocyan zu reinigen durch Ausschütteln seiner Lösung in verdünnter Säure mit Solvenzien, die den Farbstoff reichlicher lösen als Amylalkohol und die noch nicht wie Propylalkohol mit Wasser mischbar sind. Der erste Versuch mit Phenol verlief ungünstig, weil dieses zu viel Wasser auflöst und weil die phenolische Schicht sich zu träge absetzt. Dieser Übelstand wiederholte sich, als wir danach den Farbstoff aus verdünnter Säure in Cyclohexanol überführten.

Das aus Cyclohexanol mit Äther gefällte Farbsalz ließ sich durch Umscheiden aus Holzgeist reinigen. 3,2 g Chlorid wurden in fein gepulvertem Zustand mit 35 ccm 1prozentiger methylalkoholischer Salzsäure angerieben. Das Prunicyanin verwandelt sich allmählich, indem es teilweise in Lösung geht und sich teils zu

Digitized by Google

gleicher Zeit in reinerem Zustand wieder abscheidet, im Laufe mehrerer Tage in eine schwammartige Masse, die abgesaugt und mit Alkohol gewaschen wird.

Die letzte Reinigungsvornahme bestand in einer Umfällung aus verdünnter Salzsäure durch Eisessig. 1,7 g Chlorid wurden in 6 ccm 0,5prozentiger Salzsäure gelöst, wobei ein heller Rückstand hinterblieb, und mit 130 ccm Eisessig versetzt. Es scheint, daß bei längerem Stehen in dem chlorwasserstoffhaltigen Eisessig krystallisationshemmende Beimengungen verändert und gelöst werden. Das Prunicyaninchlorid schied sich in leuchtend roten Flocken ab, die sich allmählich während etwa vier Tagen in kuglig-krystallinische Gebilde verwandelten. Dieses Präparat hat leider noch etwas Asche gegeben, und da seine Menge für weitere Reinigung nicht hinreichte, so bleibt die Elementaranalyse des Anthocyans noch nachzutragen.

Das Prunicyanin stimmt in der Farbe in Säure und Alkohol mit den übrigen Cyanidinglucosiden überein. Beim Versetzen mit Soda schlägt die saure Lösung in Blauviolett, mit Lauge in Blau um. Die Eisenchloridreaktion ist in alkoholischer Lösung rein blau.

In Alkohol, der etwas Chlorwasserstoff enthält, ist die Substanz leicht löslich; sie fällt aus der Lösung als schwammartiges Gebilde wieder aus, welches krystallinisch zu sein scheint. In diesem Verhalten und ferner in der sehr großen Löslichkeit, die dem Umkyrstallisieren hinderlich ist, in konzentrierter wie in verdünnter Salzsäure stimmt das Prunicyanin mit dem Mekocyanin überein. Überhaupt sind die beiden Anthocyane einander in allen Eigenschaften überaus ähnlich. Darauf haben wir uns schon bei der Isolierung gestützt. Das Verfahren der Abscheidung aus Methylalkohol, ferner aus Eisessig ist der genaueren Untersuchung von R. Willstätter und F. Weil über das Mekocyanin entlehnt, das in reichlicherer Menge zugänglich war (Abh. XVIII).

Andererseits hat der Farbstoff der Schlehe mit

Digitized by Google

demjenigen der Kirsche gemein, daß er 1 Mol. Rhamnose enthält.

0,3414 g lufttrockene Substanz, entsprechend 0,3189 bei 105° getrockneter Substanz, gaben nach Ellett und Tollens 0,0584 g Phloroglucid.

Ber. für		Gef.
$C_{27}H_{31}O_{15}Cl$		
$C_6H_{12}O_5.H_2O$	28,86	31,8

Neben der Methylpentose enthält das Anthocyan 1 Molekül einer noch nicht ermittelten Hexose. Die Bestimmung des bei der Spaltung mit 20prozentiger Salzsäure gebildeten Zuckers einerseits mit Fehlingscher Lösung, andererseits durch Polarisation, gab hier eine viel größere Differenz als beim Keracyanin,

nämlich nach Sonntag und Bertrand gef. 33,1 und 35,1 Proz. Hexose (ber. als Glucose + Rhamnose),

durch Polarisation gef. 48,4 und 49,2 Proz. Hexose (ber. unter Voraussetzung eines äquimol. Gemisches von Glucose + Rhamnose).

Es bedarf daher weiterer Versuche mit größerer Materialmenge, um zu entscheiden, ob hier Galaktose oder ein anderer Zucker vorliegt.

XV. Über das Anthocyan des violetten Stiefmütterchens;

von *R. Willstätter* und *Friedrich Josef Weil.*

Einleitung.

Während die Glucoside der Monomethyläther und Dimethyläther des Delphinidins in Blüten und Früchten sehr verbreitet sind, ist eine Zuckerverbindung des Delphinidins selbst bisher nur als Anthocyan des Rittersporns aufgefunden worden (Abh. V).[1]) Dieser Farbstoff

[1]) R. Willstätter und W. Mieg, diese Annalen **408**, 61 (1914 15).

Digitized by Google

das Delphinin, ist unter den beschriebenen Anthocyanen insofern einzigartig, als bei ihm die Isomerisation des Farbsalzes zur farblosen Pseudobase, die sich sonst bei allen zuckerhaltigen wie zuckerfreien Verbindungen der Reihe so leicht vollzieht, überhaupt nicht erfolgt. Die Abwanderung der Hydroxyls der Oxoniumgruppe zum benachbarten oder gegenüberstehenden Kohlenstoffatom des Pyryliumringes tritt in der neutralen Delphininlösung nicht ein. Diese Besonderheit des Verhaltens hängt wahrscheinlich mit einer Eigentümlichkeit im molekularen Bau des Farbstoffs zusammen, welcher aus Delphinidin, Glucose und p-Oxybenzoesäure besteht. An den übrigen Oxoniumfarbstoffen zeigt es sich, daß die Affinität des phenolischen Hydroxyls zum Oxoniumhydroxyd nicht genügt, um die Isomerisation zum Carbinol zu verhüten. Das Unterscheidende des Delphinins liegt in der Anwesenheit der p-Oxybenzoylreste. Hierauf wird also die größere Beständigkeit der neutralen Modifikation des Anthocyans zurückzuführen sein, welcher die Konstitution eines betainartigen inneren Salzes zuzuschreiben ist.

Um ein dem Cyanin und Pelargonin entsprechendes einfacheres Glucosid des Delphinidins kennen zu lernen, haben wir eine Anzahl blauer und violetter Blüten untersucht. Während im übrigen nur die Methylverbindungen des Delphinidins angetroffen wurden, fand sich ein Glucosid des Delphinidins selbst, das „Violanin" genannt werden soll, in tief blauvioletten Sorten der Gartenvarietät des Stiefmütterchens (Viola tricolor). Diese Blüte zeichnet sich durch ihren Reichtum an Anthocyan aus: nicht weniger als ein Drittel ihres Trockengewichts ist Farbstoff (als lufttrocknes Chlorid berechnet). Dem hohen Farbstoffgehalt ist wohl keine physiologische Bedeutung beizumessen; vielmehr sind eben die farbenprächtigen Sorten der Gartenblumen durch die Kunst des Züchters auserlesen und festgehalten worden. Die Bausteine aber, aus welchen die Anthocyane synthetisiert werden, außer den Zuckern anscheinend Phloroglucin oder seine

Digitized by Google

Derivate und Phenolcarbonsäuren, müssen der Pflanze in den größten Mengen zur Verfügung stehen.

Das Violanin erweist sich nicht als einfache Glucoseverbindung des Delphinidins, sondern es steht hinsichtlich des gebundenen Zuckers dem im Ackerstiefmütterchen und im gelben Gartenstiefmütterchen[1]) vorkommenden Violaquercitrin oder Rutin nahe. Dieses ist ein Rhamnoglucosid des Quercetins, nach den Untersuchungen von E. Schmidt[2]) und seinen Schülern ein in der Natur sehr verbreitetes Flavonderivat. In der voranstehenden (XIV.) Arbeit von Willstätter und Zollinger ist gefunden worden, daß der Rhamnosegehalt dieses Glucosides, nach der zuverlässigen Methode von B. Tollens und W. B. Ellett[3]) bestimmt, erheblich niedriger ist, als die von E. Schmidt und seinen Mitarbeitern auf Grund irrtümlicher Analysenberechnungen aufgestellte Formel: Quercetin + Glucose + Rhamnose fordern würde. Beim Violanin wiederholt sich diese Erscheinung; auch hier finden wir kein einfaches Verhältnis zwischen den beiden Zuckern, während ein normaler Rhamnosegehalt bei dem Rhamnoglucoside Keracyanin von Willstätter und Zollinger gefunden worden ist. Bei einem Versuche der Fraktionierung verhielt sich Violanin wie eine einheitliche Verbindung; es ließ sich nämlich nicht durch Ausschütteln seiner Lösung mit Amylalkohol in Fraktionen von verschiedenem Rhamnosegehalt zerlegen. Es ist noch nicht möglich, die anormale Zusammensetzung des Violanins anders zu erklären als durch den Hinweis auf die analogen Verhältnisse, die in der Quercetinreihe in einem umfangreichen analytischen Material vorliegen.

Das Anthocyanidin des Violanins ist mit dem Delphinidin identisch, das, wenn man von einigen noch wenig untersuchten Glucosiden (aus Vitis riparia und Ampel-

[1]) Vgl. R. Willstätter und H. Mallison, diese Annalen **408**, 158 (1914/15).

[2]) Siehe die Literaturzitate in der Einleitung der XIV. Abh.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 494 (1905).

Digitized by Google

opsis quinquefolia) absieht, nun aus folgenden Anthocyanen erhalten worden ist:

1. Aus Delphinin (Abh. V), der Verbindung mit 2 Molen Glucose und 2 Molen p-Oxybenzoesäure.
2. In der vorliegenden Arbeit aus dem Rhamnoglucoside Violanin.
3. Aus dem Diglucoside Petunin (Abh. XVII); das Petunidin ist ein Monomethyläther des Delphinidins.
4. Aus dem Galaktoside Myrtillin (Abh. VI und XVI) und dem Glucoside Althaein (Abh. VII), welche sich vom Myrtillidin, einem anderen Monomethyläther, ableiten.
5. Aus dem Diglucoside Malvin (Abh. VIII); Malvidin ist ein Dimethyläther des Delphinidins.
6. Aus Oenin (Abh. VI und XVI), einem Monoglucoside des Oenidins, eines zweiten Dimethyläthers.

In Anbetracht seiner großen Verbreitung und zur Vorbereitung seiner Synthese war es von Wichtigkeit, das Delphinidin genauer zu beschreiben, als es bisher geschehen ist, um seine sichere Identifizierung zu ermöglichen. Gerade das Delphinidin ist nämlich, da es gegen Mineralsäure in der Wärme empfindlicher als Cyanidin ist, weniger leicht rein zu erhalten und zu bestimmen. Sein Nachweis wird besonders dadurch erschwert, daß es in merkwürdiger Weise befähigt ist, sich unter nur wenig verschiedenen Versuchsbedingungen in verschiedenen Verhältnissen mit Wasser zu verbinden und Hydrate von verschiedenem Aussehen und ganz verschiedener Löslichkeit zu bilden. Diese Eigentümlichkeit wiederholt sich einigermaßen bei den Derivaten des Delphinidins, z. B. beim Petunidin, von dem in der Abh. XVII mehrere Hydrate genau gekennzeichnet werden. Gewisse anfangs beobachtete Differenzen in den Eigenschaften von Delphinidinpräparaten sind auf die ungleichen Bedingungen der Abscheidung zurückzuführen. Im experimentellen Teil werden nun vier noch nicht bekannte

Digitized by Google

Hydrate des Delphinidins (mit 2, 1, 4, $1\,^1/_2$ H_2O) beschrieben und die Bedingungen ihrer Bildung festgestellt.

Das Ausgangsmaterial.

Das blauschwarze Gartenstiefmütterchen („Mohrenkönig" und „Othello") ist das anthocyanreichste Material, das in dieser Reihe von Arbeiten untersucht worden ist. In der tiefgelben Stiefmütterchensorte hatten Willstätter und Mallison[1]) schon 23 Proz. vom Rhamnoglucosid des Quercetins gefunden. Der Violaningehalt ist noch höher und er übertrifft auch den Cyaningehalt der tiefpurpurnen Kaktusdahlie, der in ihren inneren Blüten 24 Proz. beträgt.

Von den frisch gepflückten sammtig blauschwarzen Blumen wurden die vom Blütengrund abgerissenen Blütenblätter verarbeitet, die (von einer Blüte) in frischem Zustand zusammen 0,12—0,30 g wogen. Das Trockengewicht betrug 13,3—13,4 Proz. Zur Bestimmung des Anthocyangehalts wurden 10 g frische Blütenblätter mit 1prozentiger methylalkoholischer Salzsäure quantitativ extrahiert, die Flüssigkeit auf 1 Liter aufgefüllt und mit der Lösung von lufttrocknem krystallisierten Violaninchlorid (0,01 g in 100 ccm) im nämlichen Solvens kolorimetrisch verglichen. Der Extrakt war mehr als viermal farbstärker, er enthielt 0,436 g Violanin (als lufttr. Chlorid ber.), der Anthocyangehalt betrug also 33 Proz. von der Trockensubstanz der Blüte.

In den braunen Sorten des Stiefmütterchens findet sich das Anthocyan neben Carotin.

Gewinnung des Violanins.

Da die Blüte so farbstoffreich war und da sie in frischem Zustand verarbeitet werden konnte, gestaltete sich die Isolierung des Violanins verhältnismäßig einfach; sie beruht auf der Schwerlöslichkeit des Chlorides in verdünnter, z. B. schon in 2prozentiger Salzsäure.

[1]) Diese Annalen 408, 158 (1914/15).

Digitized by Google

16000 ohne Stiel und Blütengrund gepflückte frische Blüten wurden in 17 Liter Eisessig eingetragen; nach vierzehntägigem Stehen saugten wir auf der großen Nutsche den Extrakt ab und erhielten unter Nachwaschen mit 2 Liter Eisessig 18 Liter Filtrat. Wir verarbeiteten 12 Liter, indem wir durch Zufügen von 20 ccm 10prozentiger methylalkoholischer Salzsäure den Farbstoff in das Chlorid überführten; die Farbe wird dabei heller und mehr rot. Nach dem Fällen mit dem doppelten Volumen Äther und Stehen über Nacht bildete das Farbsalz einen zähen, schon bröckeligen Bodensatz, der nach dem Absaugen und beim Waschen mit frischem Äther erhärtete. Im Vakuum getrocknet betrug das Produkt 160 g, es war nicht hygroskopisch.

Die ganze Menge des Farbstoffs nahmen wir in 6 Liter salzsäurehaltigem Wasser auf und fügten zu der durch Talk filtrierten Lösung 6 Liter 4prozentiger Salzsäure. Beim Stehen in der Kälte schieden sich in 2 Tagen 56 g Violaninchlorid in aschefreiem, reinem Zustand aus: es bildete Tröpfchen, die zu schönen, gleichförmigen Kügelchen erstarrten.

Je 10 g von diesem Farbsalz wurden in 250 ccm 0,01prozentiger Salzsäure gelöst und mit 100 ccm Alkohol und 250 ccm 4prozentiger Salzsäure vermischt. Nun krystallisierten bei mehrtägigem Stehen im geschlossenen oder lose bedeckten Gefäße käfergrün glänzende Gebilde aus (über 8 g), besonders schön bei wiederholtem Umkrystallisieren.

Für die Reinheit des Violanin-Rohproduktes ist es vorteilhafter, die Blüten rasch zu extrahieren, und zwar mit angesäuertem Holzgeist statt mit Eisessig. Für 100 g der Stiefmütterchen verwenden wir 1 Liter 2prozentiger methylalkoholischer Chlorwasserstoffsäure. Schon nach 2 Stunden saugt man (ohne Papier oder Tuch) auf der Nutsche von den entfärbten Blüten ab, die mit 100 ccm nachgewaschen werden. Der Extrakt wird noch einmal durch ein Filter gegossen und mit dem $2^1/_2$ fachen Vo-

Digitized by Google

lumen Äther gefällt. Wir erhielten 4—5 g Chlorid, das ungewöhnlich rein für ein Rohprodukt war.

Um das Präparat wohlkrystallisiert zu erhalten, wandten wir vorteilhaft statt der wäßrig-alkoholischen Salzsäure eine etwa 2prozentige Säure mit Zusatz von Aceton an, um den Farbstoff zunächst in Lösung zu halten und langsam auszuscheiden. Beim Stehen der Lösung in einem mit Wasser beschickten Exsiccator entstand eine Abscheidung von Kügelchen, die sich beim Impfen in Krystalle verwandelten.

Man kann auch die Suspension des Anthocyans in 3prozentiger Salzsäure (10 g in 400 ccm) mit so viel Alkohol versetzen, daß Lösung erfolgt, und dann im Scheidetrichter durch Ausäthern der Flüssigkeit wieder Alkohol entziehen, solange noch keine Fällung eintritt. Über Nacht krystallisiert darauf das Violaninchlorid reichlich aus.

Beschreibung des Violaninchlorids.

Der Farbstoff ist blauviolett und besitzt grünlichen Metallglanz; er bildet oft wabenförmige Krystallaggregate, bei guter Ausbildung treten namentlich sechsseitige und tetraedrische Täfelchen auf (Fig. 1). In der Farbe seiner Lösungen, die merklich blaustichiger wie die des Malvins ist, stimmt das Violanin mit dem Delphinin überein, aber zum Unterschied vom Delphinin entfärbt sich die verdünnte Lösung des Violanins durch Carbinolbildung. Die Farbe der säurehaltigen wäßrigen Lösung ist gerade so blaustichig rot wie die einer alkoholischen Cyaninlösung, die Farbe des Violanins in Alkohol ist sehr violettrot. Die Lösungen des Violanins in Alkalilauge, ferner in Soda oder in Dinatriumphosphat sind rein blau, auch schlägt die Farbe der alkoholischen Lösung mit Eisenchlorid und mit Alaun in Blau um.

In angesäuertem Methylalkohol ist das Anthocyan sehr leicht, in Äthylalkohol nur mäßig löslich. Charakteristisch sind die Löslichkeitsverhältnisse in verdünnten

Digitized by Google

Mineralsäuren. In Wasser ist Violaninchlorid schwer löslich, in 0,15prozentiger Salzsäure hingegen sehr leicht, in Säure von 0,3 Proz. leicht, von 0,5 Proz. ziemlich leicht löslich. Mit steigendem Chlorwasserstoffgehalt fällt die Löslichkeit weiter, so daß Violanin in 1prozentiger Säure wenig löslich, in 5—12prozentiger fast

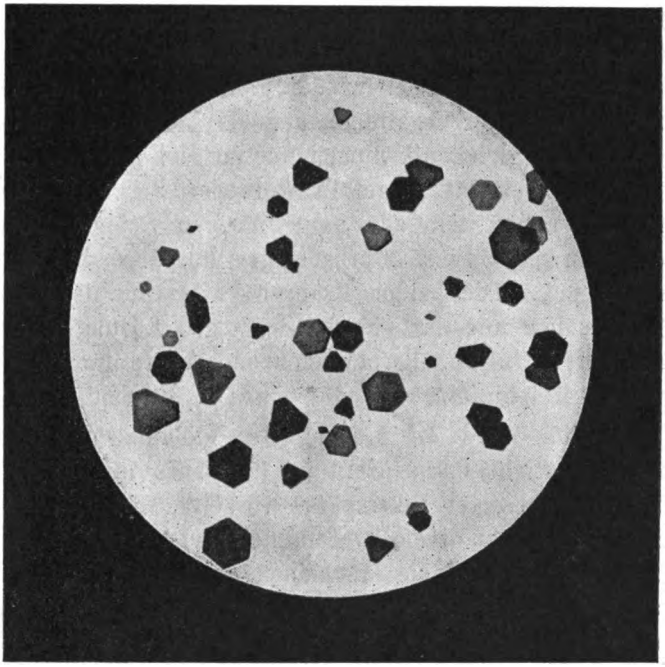


Fig. 1.

unlöslich ist. Aber in 20prozentiger Salzsäure ist es wieder merklich und in konzentrierter reichlich löslich. In verdünnter Schwefelsäure (0,05—7,0 und mehr Proz.) ist Violanin so gut wie unlöslich; sättigt man damit die Schwefelsäure in der Wärme, so fällt der Farbstoff beim Erkalten vollständig aus.

Bei der Verteilung zwischen verdünnter Säure und Amylalkohol geht in diesen ein erheblicher Teil des Anthocyans über (etwa wie von einem Monoglucoside);

Digitized by Google

dadurch unterscheidet sich das Violanin im gleichen Sinne von den anderen Diglucosiden der Reihe wie die in der XIV. Abhandlung beschriebenen Rhamnoglucoside Keracyanin und Prunicyanin. Daß diese Erscheinung nicht durch eine Beimischung des Anthocyanidins vorgetäuscht wird, ergab folgender Versuch. 5 g Violaninchlorid wurden in 250 ccm salzsäurehaltigem Wasser gelöst und eine Reihe von Malen mit Amylalkohol extrahiert; im ganzen mit 4,5 Liter. Der Amylalkohol färbte sich dabei immer wieder gleich intensiv an. Die zweite Hälfte der erhaltenen amylalkoholischen Auszüge ist mit dem gleichen Volumen Aceton und mit je 5 Liter Äther und Petroläther gefällt worden (0,2 g). Andererseits gewannen wir aus der wäßrigen Schicht durch Versetzen mit 33 ccm 20prozentiger Salzsäure das Farbsalz zurück. Die beiden Präparate, das aus der amylalkoholischen und das aus der wäßrigen Lösung, gaben bei der Hydrolyse übereinstimmende Werte für Zucker und für Delphinidin.

Pikrat. Wird die Lösung des Violanins im zehnfachen Gewicht 0,01prozentiger Salzsäure in der Hitze mit feingepulverter Pikrinsäure versetzt, so erstarrt sie beim Erkalten zu einem Brei dünner verfilzter, leuchtend kirschroter Nadeln; sie erscheinen unter dem Mikroskop blau und bilden getrocknet eine metallisch schimmernde kupferrote Masse. In Wasser ist das Violaninpikrat beträchtlich löslich.

Analyse und Spaltung.

Krystallwasser. 1. 1,9475 g (lufttrocken) verloren im Exsiccator 0,3114 g = 16,15 Proz., entsprechend 6 Molen H_2O; weiterhin bei 105° im Vakuum 0,0550 g, d. i. 2,82 Proz. vom lufttrocknen Präparat. Die exsiccatortrockne Substanz zog Feuchtigkeit an und gab, luftkonstant geworden, bei erneuter Trocknung im Exsiccator nur 7,1 Proz. ab.

2. 0,3035 g (lufttrocken) verloren im Exsiccator 0,0464 g. d. i. 15,29 Proz. und weiter bei 105° im Vakuum 0,0068 g, d. i. 2,24 Proz. vom lufttrocknen Präparat.

Digitized by Google

Analyse der bei 105° getrockneten Substanz. 0,1818 g gaben 0,0230 AgCl, d. i. 3,13 Proz. Cl (entsprechend 3,22 Proz. HCl); dieser Wert ist um etwa 2,4 Proz. HCl zu niedrig.
Erstes Präp. 0,2216 g gaben 0,4302 CO_2 und 0,0919 H_2O.
Zweites Präp. 0,1790 g „ 0,3499 CO_2 „ 0,0776 H_2O.

	Gef.		Umgerechnet für HCl-freie Substanz	
	I	II	I	II
C	53,21	53,31	54,98	55,08
H	4,66	4,85	4,72	4,92

Die Zusammensetzung des Violaninchlorids ist durch diese Bestimmungen noch nicht ganz klargelegt. Bei der Trocknung geht, wie es auch bei Delphinin- und Petuninchlorid beobachtet worden ist, Chlorwasserstoff verloren. Es war erforderlich, die Werte für C und H auf die salzsäurefreie Substanz umzurechnen. Indessen stimmt die Analyse nicht für die erwartete Formel der Rhamnose-Glucoseverbindung des Delphinidins ($C_{15}H_{11}O_7Cl + C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_5 - 2H_2O = C_{27}H_{31}O_{16}Cl$). Nach den unten folgenden Bestimmungen werden die beiden Zucker nicht in einfachem, molekularen Verhältnis angetroffen, vielmehr enthält Violanin weniger Rhamnose als Glucose. Daher wäre zu erwarten, daß die Werte für Kohlenstoff zu niedrig ausfallen. Das Gegenteil trifft zu; die Analyse scheint auf einen Mindergehalt von 1 Mol Wasser schließen zu lassen und für die Formel $C_{27}H_{28}O_{15}$ des salzsäurefreien Violanins zu sprechen.

Ber. für Delphinidinrhamnoglucosid $C_{27}H_{30}O_{16}$: C 53,10, H 4,95.
„ „ Delphinidindiglucosid $C_{27}H_{30}O_{17}$: C 51,74, H 4,83.
„ „ Diglucosid minus H_2O $C_{27}H_{28}O_{16}$: C 53,27, H 4,64.
„ „ Rhamnoglucosid minus H_2O $C_{27}H_{28}O_{15}$: C 54,71, H 4,77.

Unter Annahme dieser Formel berechnet sich bei der Spaltung des wasserfreien Chlorides eine Ausbeute von 53,85 Proz. an Delphinidinchlorid und von 54,75 Proz. an Zucker. Wir führten die quantitative Hydrolyse mit der exsiccatortrocknen Substanz in der üblichen Weise mit kochender 20prozentiger Salzsäure aus. Dabei trat karamelartiger Geruch auf, der die Anwesenheit der

Digitized by Google

Pentose anzeigte. Das Delphinidin wurde unter Vernachlässigung des geringen in der Mutterlauge gelösten Anteils als wasserfreies Chlorid gewogen und der Zucker mit Kupferlösung bestimmt. Da Glucose und Rhamnose ähnliche Kupferwerte geben, berechneten wir den Zucker nach der Tabelle von Bertrand für Glucose.

I. 0,4246 g (krystallin. Präp.) gaben 0,1870 Delphinidinchlorid = 44 Proz.

II. 0,4190 g (krystallin. Präp.) gaben 0,1855 Delphinidinchlorid = 44 Proz., und 46,2 Proz. Zucker.

III. 0,4348 g (umkrystallis. Präp.) gaben 0,1868 Delphinidinchlorid = 43 Proz., und 41 Proz. Zucker[1]).

Die Rhamnosebestimmung nach dem Verfahren von Tollens und Ellett ergab viel zu niedrige Werte, nämlich ähnliche wie die bei Rhamnoseglucosiden des Quercetins gefundenen (vgl. die Einleitung dieser sowie der XIV. Abhandl.).

0,4124 g Violanin (auf chlorwasserstofffreie Substanz umgerechnet) gaben 0,0432 g Phloroglucid.

0,4604 g Violanin (ebenso) gaben 0,0476 Phloroglucid.

	Ber.		Gef.	
	für $C_{27}H_{30}O_{16}$	für $C_{27}H_{28}O_{15}$	I	II
$C_6H_{12}O_5.H_2O$	29,8	30,7	18,9	17,9

Um für den niedrigen Rhamnosegehalt eine Erklärung zu finden, haben wir untersucht, ob im Violanin ein Gemisch von Diglucosid und Rhamnose-Glucoseverbindung oder überhaupt ein Gemisch von Verbindungen mit verschiedenem Rhamnosegehalt vorliegt. Durch Ausschütteln mit Amylalkohol wurde ein Teil der Substanz abgetrennt, der in Amylalkohol am leichtesten löslich und am reichsten an Rhamnose sein müßte. Die in

[1]) Die polarimetrische Bestimmung führt, wenn man der Berechnung die Annahme eines äquimolekularen Gemisches von Glucose und Rhamnose zugrunde legt, zu einem höheren Wert für den Zucker, da die Verbindung weniger Rhamnose als Glucose enthält, und ferner, weil die Rhamnose bei der Hydrolyse mehr leidet als die Glucose (vgl. die Spaltung des Keracyanins, Abh. XIV). Wir fanden z. B. bei der III. Probe die Drehung + 0,60° entsprechend 55,3 Proz. Glucose + Rhamnose.

Digitized by Google

Amylalkohol leichtest lösliche Fraktion wies aber keinen höheren Rhamnosegehalt auf.

2,2 g Violaninchlorid wurden in 1 Liter 0,25prozentiger Salzsäure gelöst und im Scheidetrichter zunächst mit 300 ccm Amylalkohol gewaschen. Dieser erste Auszug, der etwas Delphinidin enthalten konnte, wurde verworfen. Dann extrahierten wir die saure Lösung, indem wir jedesmal vor dem Abheben des Amylalkohols ihr Volumen auf das ursprüngliche Maß brachten, dreimal mit je $2^1/_2$ Liter und einmal mit 1 Liter Amylalkohol. Die erhaltenen Auszüge wurden zur oberflächlichen Trocknung durch doppelte Filter gegossen und mit dem zweifachen Volumen Petroläther versetzt. Dabei schied sich eine wäßrige Schicht ab (400 ccm), welche die ganze Menge des in Amylalkohol übergegangenen Farbstoffs enthielt. Diese Flüssigkeit ist mit dem fünffachen Eisessig und einer großen Menge Äther gefällt worden. Das in Flocken ausgeschiedene Violanin (0,4 g) krystallisierten wir aus acetonhaltiger Salzsäure durch Aufstellen über Wasser um.

0,2076 g (in salzsäurefreie Subst. umger.) gaben 0,0177 g Phloroglucid entsprechend einem Rhamnosegehalt von 18,6 Proz.

Delphinidin.

Die Spaltung des schwer löslichen Violanins führt man am besten so aus, daß man das Chlorid in verdünnter Salzsäure löst (0,4 g in 10 ccm 0,5prozentiger Säure) und in der Siedehitze mit konzentrierter versetzt (mit 12 ccm). Beim ersten Aufkochen schlägt die stark blaustichige Lösung in eine gelbere Nuance um, sie verliert das blaue Tingieren und wird heller. Beim Abkühlen kehrt die größere Farbintensität, aber nicht der ursprüngliche Farbton zurück. Nach zwei Minuten langem Kochen kühlten wir ab und ließen die Flüssigkeit über Nacht im Eisschrank stehen; die über den dunkelbraunen Flöckchen des Delphinidinchlorids stehende Flüssigkeit war nicht mehr stark gefärbt. Das Antho-

Digitized by Google

cyanidin, das aus der heißen Säure immer unrein erhalten wird, ließ sich nicht leicht durch Krystallisieren aus chlorwasserstoffhaltigem Alkohol reinigen, aber sehr gut durch Behandlung mit konz. Jodwasserstoffsäure. Wir verfuhren, obwohl kein Methyljodid abgespalten wurde, so wie bei der Methylbestimmung nach Zeisel, indem wir 0,5 bis 1 g Substanz unter Zusatz von 4 g Phenol mit 15 ccm Jodwasserstoffsäure eine halbe oder ganze Stunde lang kochten. Das jodwasserstoffsaure Delphinidin krystallisierte beim Stehen prächtig aus in braunen, glitzernden Prismen und spitzen Blättchen; wir führten es durch Lösen in angesäuertem Alkohol und Schütteln mit gefälltem Chlorsilber und ein wenig Silber in das Chlorid über, welches sich aus dem Filtrate beim Vermischen mit dem halben Volumen 20prozentiger Salzsäure in hantelähnlichen Gebilden oder beim Versetzen mit 7prozentiger Salzsäure und beim Verdampfen des Alkohols auf dem Wasserbad in palmenblattähnlichen Drusen brauner, länglicher Tafeln oder Blätter abschied.

Erstes Hydrat (mit $2H_2O$).

Diese Krystallisation aus wäßrig-alkoholischer Salzsäure zeigt einen Trockenverlust von ungefähr zwei Molen Wasser, die schon im Exsiccator abgegeben werden.

I. 0,3724 g verloren über H_2SO_4 0,0383 und im Vakuum bei 105° 0,0056.[1])

II. 0,6796 g verloren im Exs. 0,0675 und im Vakuum bei 105° 0,0039.

	Ber. für $C_{15}H_{11}O_7Cl.2H_2O$	Gef. I	Gef. II
$2H_2O$	9,62	10,28 (+ 1,56)	9,93 (+ 0,57)

I. 0,1631 g (bei 105° getr.) gaben 0,3195 CO_2 und 0,0473 H_2O.

II. 0,1536 g („ „ „) gaben 0,0606 AgCl.

[1]) Die Chlorbestimmung und die Elementaranalyse zeigen, daß der Gewichtsverlust bei 105° wenigstens zum Teil durch Chlorwasserstoffabgabe bedingt wird.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{15}H_{11}O_7Cl$	Gef. I	II
C	53,17	53,59	—
H	3,28	3,22	—
Cl	10,48	—	9,76

Das Präparat nahm in exsiccatortrocknem Zustand an der Luft genau die ursprüngliche Wassermenge wieder auf.

0,1421 g (getrocknet und wieder luftkonstant geworden) verloren im Exs. 0,0138 g entsprechend 9,71 Proz.

Da dieses Hydrat mit $2H_2O$ mit dem von Willstätter und Mieg erwähnten Präparat des Delphinidins nicht übereinstimmt, haben wir zur Bestätigung der Identität Delphinidin aus Delphinin sowie aus Oenidin und Petunidin dargestellt und Krystallisationen aus äthylalkoholischer Lösung durch Versetzen mit 20prozentiger Salzsäure bereitet; dabei ergab sich die Identität dieser Präparate (vgl. die Krystallwasserbestimmung in der Abh. XVII von Willstätter und Burdick).

Sie bildeten gewöhnlich fächerförmige Aggregate prismatisch-tafliger Krystalle, die in 5prozentiger Salzsäure schwer, in 7prozentiger Schwefelsäure in der Hitze ziemlich leicht löslich, in der Kälte unlöslich waren.

0,08062 g (aus Delphinin) verloren im Exs. 0,00771 g entsprechend 9,56 Proz.

Zweites Hydrat (mit 1 Mol H_2O).

Die Angabe der V. Abhandlung, daß Delphinidin noch in 3—5prozentiger Salzsäure leicht löslich ist, gilt für ein zweites Hydrat, dessen Bildungsbedingungen nun genauer bestimmt worden sind. Früher war zur Umkrystallisation die Lösung des Farbstoffs in verdünnter Salzsäure über konzentrierter Säure aufgestellt worden. So ist es aber schwer möglich, eine einheitliche Krystallisation zu erhalten. Erst wenn der Chlorwasserstoffgehalt einer konzentrierten Chloridlösung auf 3,4 Proz. gestiegen ist, erfolgt die Abscheidung, nämlich des zweiten Hydrates; aber schon bei 5 Proz. Salzsäuregehalt fällt aus-

Digitized by Google

schließlich ein davon in Form und Löslichkeit ganz verschiedenes drittes Hydrat aus.

Wir lösten 0,4 g Delphinidinchlorid in 5 ccm 0,5prozentiger Salzsäure, fügten 1 ccm 20prozentiger Salzsäure hinzu und ließen die Flüssigkeit in einem mit einge-

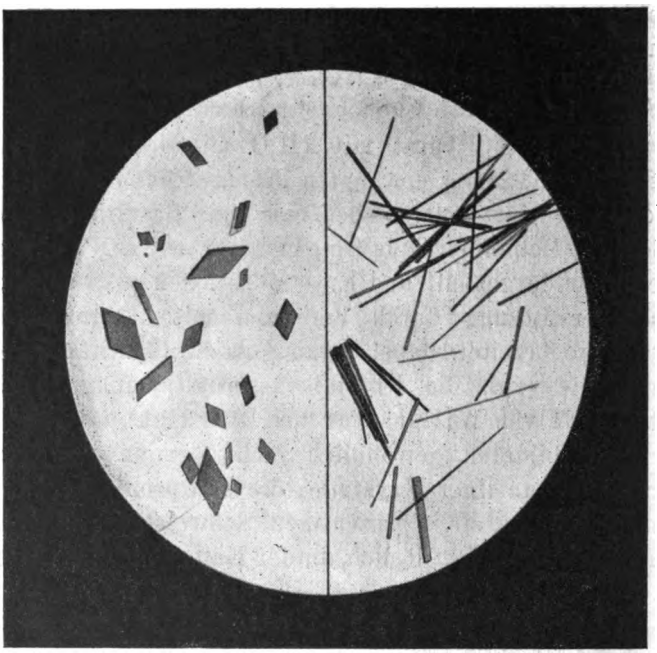


Fig. 2.

schliffenem Stopfen verschlossenen Wägeglase mehrere Tage im Kälteraum stehen. Der Versuch ist mit dieser besonderen Vorsicht auszuführen, weil sonst durch Verdunsten von Wasser an der Oberfläche die Säurekonzentration gesteigert und die Bildung einer aus dem dritten Hydrat bestehenden Haut bewirkt wird. Die von der noch stark braunroten Mutterlauge abfiltrierte Krystallisation war unter dem Mikroskop einheitlich. Sie war dunkel-*violett*, fettglänzend und bestand in dünnen, scharf begrenzten, rhombenförmigen Täfelchen (Hälfte der Figur 2).

Digitized by Google

I. 0,3043 g verloren im Exs. 0,0179 g.
II. 0,4237 g „ „ „ 0,0236 g.

	Ber. für $C_{15}H_{11}O_7Cl.H_2O$	Gef. I	Gef. II
H_2O	4,93	5,88	5,57

Im Toluolbad trat fast kein Gewichtsverlust ein. Beim Stehen an kühler Luft nahm die getrocknete Substanz Wasser auf und enthielt danach 6,97 und 6,89 Proz.

Das zweite Hydrat zeigt ein sehr charakteristisches Verhalten gegen 5prozentige Salzsäure und 7prozentige Schwefelsäure. Es ist in 0,5prozentiger Salzsäure sehr leicht und noch in 3—5prozentiger leicht löslich. Beim Versetzen mit der 5prozentigen Säure ziehen anfangs dunkle Schlieren von den Krystallen weg, nach einigen Sekunden werden die Schlieren heller und der Bodenkörper bleibt von nun an ungelöst. Die Flüssigkeit scheidet eine feine, bräunliche, aus dünnen Nädelchen bestehende Krystallhaut aus und wird in einer halben Stunde fast farblos. Die ungelösten Täfelchen sind nicht unversehrt; sie sind zackig und rissig und erweisen sich als Aggregate dünner Prismen. Auch Schwefelsäure löst zunächst reichlich und scheidet dann feine Prismen ab.

Drittes Hydrat (mit 4 Molen H_2O).

Das schöne, feinprismatische Hydrat erhält man einheitlich aus 5prozentiger Salzsäure, indem man z. B. 0,3 g lufttrockenes Delphinidinchlorid in 5 ccm 0,5prozentiger Salzsäure löst und mit 1,5 ccm 20prozentiger Salzsäure versetzt. Die Krystallisation beginnt nach einigen Stunden, die Mutterlauge ist am nächsten Tage kaum mehr gefärbt. Das neue Hydrat bildet eine stark bronceglänzende, schokolade*braune* Masse, die sich schlecht verreiben läßt, da sie weich und filzartig ist. Sie besteht aus dünnen Prismen und Nadeln (Hälfte der Figur 2).

0,3232 g verloren im Exs. 0,0582 g (bei 105° fast nichts).

	Ber. für $C_{15}H_{11}O_7Cl.4H_2O$	Gef.
$4H_2O$	17,55	18,0

Digitized by Google

Viertes Hydrat (mit $1\,^1/_2$ Molen H_2O).

Aus Salzsäure von über 20 Proz. scheidet sich eine andere Form des Chlorides aus. Wir lösten 0,4 g in 10 ccm Wasser und fügten in einem Gusse 15 ccm konz. Salzsäure hinzu. Das Delphinidin wurde vollständig gefällt, und zwar amorph; der Niederschlag verwandelte sich aber in einigen Stunden in ein Haufwerk kleiner säulenförmiger Krystalle.

0,3341 g verloren im Exs. 0,0253 g (bei 105° nichts).

	Ber. für $C_{15}H_{11}O_7Cl.1\,^1/_2H_2O$	Gef.
$1\,^1/_2H_2O$	7,94	7,57

Während diese vier Hydrate nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur keinen oder fast keinen Gewichtsverlust mehr bei 100° erleiden, war in der V. Abh. eine Gewichtsabnahme von 4,6 Proz. im Exsiccator und weiteren 4,5 Proz. im Toluolbad erwähnt worden. Es gibt in der Tat auch Formen des Chlorids, die einen Teil des gebundenen Wassers erst bei höherer Temperatur im Hochvakuum verlieren, aber die Krystallisationsbedingungen sind dafür nicht festgestellt. Wir beobachten wiederholt bei nadligen Krystallen im Exsiccator nur 3 Proz., dann im Toluolbad noch 4,34 und 5,05 Proz. Verlust.

Digitized by Google

XVI. Über die Farbstoffe der Weintraube und der Heidelbeere, II;

von *R. Willstätter* und *Ernst H. Zollinger*.

Theoretische Einleitung.

In unserer ersten Arbeit[1]) haben wir die Untersuchung der Anthocyane von Weintraube und Heidelbeere begonnen. Zunächst ist eine Methode gefunden worden, um diese Farbstoffe zu isolieren, die sich nachher in einer Anzahl weiterer Fälle (z. B. bei den Anthocyanen der Preiselbeere und der wilden Malve) bewährt hat nämlich die Abscheidung in der Form schwer löslicher, gut krystallisierter Pikrate. Die Analyse der so in krystallisiertem Zustand gewonnenen Beerenfarbstoffe war durch die gleichzeitigen Arbeiten über andere Anthocyane erleichtert, die als Glucoside von drei Stammsubstanzen: Pelargonidin, Cyanidin und Delphinidin erkannt worden sind. Diese Anthocyanidine treten wie die Flavonole, mit welchen sie konstitutionell verwandt sind häufig in Form ihrer Methylverbindungen auf.

Der Farbstoff des Weins, Oenin, und der Farbstoff der Heidelbeere, Myrtillin, sind als ähnliche und doch wohlunterschiedene Monoglucoside methylierter Delphinidine erkannt worden, und zwar Oenidin als Dimethyl- Myrtillidin als Monomethylverbindung Diese Annahme erklärt den Unterschied, daß Myrtillin und Myrtillidin eine starke, Oenin und Oenidin keine ausgesprochene Eisenchloridreaktion in wäßriger Lösung geben.

Unsere Mitteilung war nicht abschließend, sie sollte gründlichere Untersuchungen über die Beerenfarbstoffe einleiten. Die Fortsetzung ergab einige Beiträge:

1. hinsichtlich der Bindung von Oenidin und Myrtillidin an Zucker,

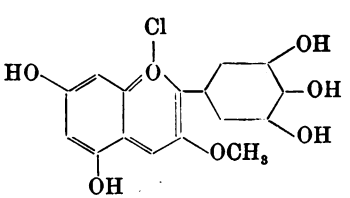
[1]) Diese Annalen **408**, 83 (1914/15).

Digitized by Google

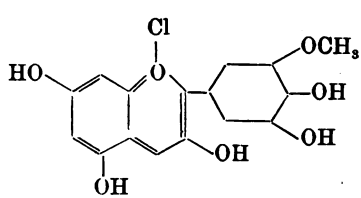
2. in bezug auf die Methylierung des Delphinidins,
3. zum Vergleich der Beerenfarbstoffe aus verschiedenen Weinarten.

Zu unseren ersten Angaben über den Heidelbeerfarbstoff tragen wir zuvörderst nach, daß das Myrtillidin an 1 Molekül Galaktose gebunden ist ebenso wie das Cyanidin im Farbstoff der Preiselbeere. Daß diese Vacciniumarten in ihren Früchten verschiedene Anthocyane führen, ist nicht auffallend, nachdem Willstätter und Mallison[1]) gefunden haben, daß auch in *einer* Pflanzenart und sogar in *einer* Varietät Blütenfarbstoffe auftreten, die hinsichtlich der Oxydationsstufe des Phenylbenzopyryliums differieren, z. B. Glucoside des Pelargonidins und Cyanidins in Pelargonium zonale und in der Gartendahlie.

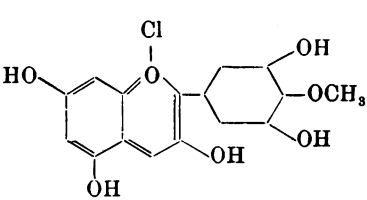
Für die Stellung des Methyls im Myrtillidin gibt die vorsichtige Zersetzung durch Alkali einen Anhaltspunkt; unter Bedingungen, bei welchen Malvidin methyliertes Phloroglucin liefert, entsteht hier nur Phloroglucin selbst. Nach dieser Tatsache und gemäß der intensiven Eisenreaktion des Farbstoffs kommt von den fünf Formeln eines Monomethyldelphinidins:



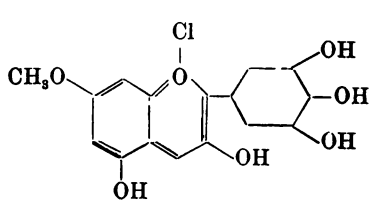
I



II



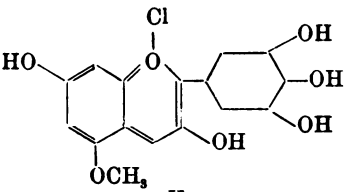
III



IV

[1]) Diese Annalen **408**, 147 (1914/15).

Digitized by Google



V

nur mehr eine der Formeln I und II für Myrtillidin in Betracht; die früher mit Vorbehalt hinsichtlich des Ortes der Methylgruppe angeführte Formel IV ist ausgeschlossen.

Vielfältiger sind die Fragen, die uns der Weinfarbstoff noch stellt. Mit der Analyse desselben hatte sich A. Gautier[1]) in seinen an die ältere Untersuchung von A. Glénard[2]) anknüpfenden Arbeiten beschäftigt, deren Ergebnisse er hauptsächlich im Jahre 1878 veröffentlicht und 1911 von neuem erörtert hat. Schon unsere vor einem Jahr geschriebene I. Abhandlung hat die Ansicht Gautiers gewürdigt, daß eine große Reihe von Weinfarbstoffen existieren soll, die als isolog bezeichnet werden. Etwas später ist der eine von uns nach einem Vortrag über Pflanzenfarbstoffe, den er auf Einladung der französischen chemischen Gesellschaft gehalten hat, von Herrn Gautier eingehend unterrichtet worden über seine Gedanken[3]) „Sur les mécanismes de la variation des races et les transformations moléculaires qui accompagnent ces variations". Das Ergebnis dieser Untersuchung hat Herr Gautier im Juni 1914 in einem Briefe an Prof. Willstätter folgendermaßen zusammengefaßt: „J'y annonce, pour la première fois, qu'elles se transforment non pas d'une façon continue et successive comme

[1]) Compt. rend. **86**, 1507 und **87**, 64 (1878); ferner Compt. rend. **114**, 623 (1892) und Artikel „Vin" im III. Band des Dictionnaire von Wurtz, S. 691 (1878).

[2]) Compt. rend. **47**, 268 (1858); Ann. chim. phys. [3] **54**, 366 (1858).

[3]) Mécanisme de la variation des êtres vivants, en Hommage à Mr. Chevreul, Paris 1886, Alcan éditeur; ferner Revue de Viticulture, VI, 573 (1901) und Compt. rend. **153**, 531 (1911).

Digitized by Google

le pensaient Lamarck et Darwin, mais par sauts brusques correspondant à des variations de leur molécules constitutives specifiques. C'est surtout sur les modifications observées dans la matière colorante des diverses races de vignes que je m'appuie."

Gautier[1]) erwähnt, daß man von der Art Vitis vinifera Europea, die alle französischen Reben umfasse, etwa 2000 Rassen oder „cépages" unterscheide. Bis zum Jahre 1878 habe man angenommen, daß alle jene Rassen aus denselben Proteinen, Cellulosen, Farbstoffen, Stärkearten usw. aufgebaut seien.

„Mais en examinant à cette époque très attentivement le pigment du fruit de la vigne européenne, je constatai, non sans une grande surprise, que chaque race de vigne produisait dans la pellicule ou la pulpe de son fruit un pigment spécifique, chimiquement différencié, propre à chacune de ces races. J'inscris ici, pour la comparaison, les formules brutes de chacun de ces principaux pigments:

	Formule du pigment
Cépage Aramon	$C_{46}H_{36}O_{20}$
Cépage Carignan	$C_{42}H_{40}O_{20}$
Cépage Grenache	$C_{46}H_{44}O_{20}$
Cépage Teinturier	$C_{44}H_{40}O_{20}$
Cépage Gamay	$C_{40}H_{40}O_{20}$
Cépage Petit-Bouchet	$C_{45}H_{38}O_{20}$
etc.	etc.

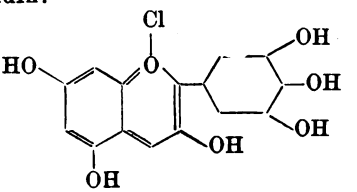
A chaque cépage répond donc son pigment spécifique."

Die Sicherheit der Analysen, die diesen Formeln und den daraus gezogenen sehr weittragenden Folgerungen zugrunde liegen, wird durch die zweifelhafte Reinheit der amorphen Präparate beeinträchtigt, die einfach durch Zersetzung der Bleifällungen mit chlorwasserstoffhaltigem Äther nach Glénard ohne weitere Reinigung erhalten worden waren. Schon in unserer ersten Arbeit sind wir

[1]) Compt. rend. **153**, 534 (1911).

Digitized by Google

dazu gelangt, die von Gautier angenommene außerordentliche Variabilität des Weinfarbstoffs zu bezweifeln in Anbetracht der recht beschränkten Möglichkeiten, welche die Ableitung des Oenins von der Muttersubstanz Delphinidin:



eröffnet. Wir erwarteten, nur geringfügigen Differenzen zu begegnen entweder in der Methylierung des Delphinidins oder in der Bindung des Anthocyanidins an Zucker. Diese Erwartung ist in unseren weiteren Versuchen in Erfüllung gegangen.

Das beschriebene Oenin ist die Verbindung des Oenidins mit 1 Mol. Glucose. In den dunkelblauen Weintrauben aus Norditalien, die wir hauptsächlich verarbeitet haben, findet sich die weitaus überwiegende Menge des Weinfarbstoffs als Monoglucosid. Das gleiche haben wir bei verschiedenen einheimischen Gewächshaustrauben festgestellt. Das Oenin ist aber von einer kleinen Menge des zuckerfreien Farbstoffs (Oenidin) begleitet, im allgemeinen von höchstens ein paar Prozenten desselben, nämlich in der italienischen Traube, die wir geprüft haben, und in den hiesigen Gewächshaustrauben. Bei einer Sorte der letzteren aber haben wir eine Ausnahme gefunden, nämlich über 10 Proz. des Farbstoffs in der zuckerfreien Form.

Andererseits läßt es sich mit großer Wahrscheinlichkeit zeigen, daß das Monoglucosid von einer kleinen Menge, und zwar wieder im allgemeinen nur von einigen Prozenten des entsprechenden Diglucosides begleitet wird. Dieses in präparativem Maßstab zu isolieren, wird freilich erst gelingen, wenn ein besonders günstiges Ausgangsmaterial dafür gefunden wird.

Digitized by Google

Für die analytische Untersuchung der Farbstoffglucoside ist ihre Verteilung zwischen verdünnter Mineralsäure und Amylalkohol von großer Bedeutung. Hierauf haben Willstätter und Everest schon in der I. Abhandlung dieser Reihe bei der Beschreibung von Anthocyan und Anthocyanidin hingewiesen. Eine Mittelstellung zwischen dem in Amylalkohol sehr leicht löslichen Cyanidin und seinem sehr wenig löslichen Diglucosid nahmen die später aufgefundenen Monoglucoside ein. Wir machen im folgenden quantitative Angaben über die Verteilung dieser Farbstoffe zwischen Säure und Amylalkohol und setzen für den Vergleich zweckmäßige Bedingungen fest. Durch die quantitative Bestimmung der Verteilung prüfen wir die Reinheit der Anthocyane. Enthält ein Diglucosid oder ein Monoglucosid eine Beimengung von Anthocyanidin, selbst Spuren, so erfolgt von der ersten zur zweiten Ausschüttelung mit Amylalkohol ein sprungweises Sinken der Verteilungszahl. Dies ist bei unseren ersten Oeninpräparaten der Fall; wie schon in unserer früheren Arbeit erwähnt worden ist, waren sie nicht frei von Oenidin.

Die Verschiedenheiten in der Verteilung werden durch folgende Beispiele ersichtlich:

Diglucosid Malvin,	Verteilungszahl	1,6
Monoglucosid Oenin	„	10,2
Oenidin	„	100

Es lag nahe, auf dieses Verhalten eine Methode zur Isolierung der Monoglucoside mit Amylalkohol aus der Lösung in säurehaltigem Wasser zu gründen. Bei vielen Versuchen in dieser Richtung war es aber hinderlich, daß die Löslichkeit auch der Monoglucoside in Amylalkohol klein ist, so daß sich beim Arbeiten in präparativem Maßstab, also nicht mehr in großer Verdünnung wie bei der Bestimmung der Verteilung, zu geringe Mengen des Farbstoffs extrahieren lassen. Dazu kommt, daß die empfindlichen Farbsalze bei längerer Dauer des Versuches leiden, wenn sich z. B. der Amylalkohol beim

Digitized by Google

Durchschütteln der viele kolloidale Stoffe enthaltenden Lösung träge absetzt. Es ist dennoch gelungen, die fraktionierte Ausschüttelung mit Amylalkohol der Isolierung des Farbstoffs dienstbar zu machen, und wir sind so zum reinsten Präparat von Oenin gelangt. Auch bei der Gewinnung von Salvianin und Chrysanthemin ist die Methode angewandt worden. Leichter ist es, bei der Isolierung von Oenin nur zur Beseitigung von beigemischtem Oenidin den Amylalkohol zu verwenden, indem man vor der Fällung des Pikrats die saure Farbstofflösung mit Amylalkohol wäscht.

Der Vergleich des Weinfarbstoffs aus verschiedenen Rebensorten betraf in zweiter Linie die Natur des Oenidins selbst. Wir sind bei Versuchen mit anderen als norditalienischen Trauben Unterschieden in den Eigenschaften des Oenins noch nicht begegnet, soweit wir nach der Prüfung der Rohprodukte urteilen können, welche die Extrakte der Beerenhäute beim Fällen mit Äther liefern. Um die größtmöglichen Unterschiede aufzusuchen, haben wir sodann die Fruchtfarbstoffe einer anderen Vitisart, nämlich V. riparia Michx. (odoratissima J. Don), und einer Art aus der nahe verwandten Gattung Ampelopsis, nämlich A. quinquefolia Michx. (Vitis hederacea Ehrh.), herangezogen. Das Anthocyan aus dem wilden Wein soll „Ampelopsin", der zuckerfreie Farbstoff „Ampelopsidin" genannt werden; die Farbstoffe aus Vitis riparia führen wir noch nicht mit Namen ein, da wir noch keine Analysen mit ihnen ausgeführt haben.

Die Rohfällungen dieser Farbstoffe, die für den ersten Vergleich mit Oenin dienten, unterscheiden sich von ihm erheblich; bei der Reinigung sind die Unterschiede aber zusammengeschrumpft. Sie waren in den Rohprodukten zum Teil durch die Beimischung von Gerbstoffen bedingt, welche die Eisenchloridreaktion und die Farbe in sodaalkalischer Lösung beeinflussen. Diese Anthocyane sind in der Tat dem Oenin sehr ähnliche Monoglucoside, die sich von ihm im Reagenzglas nur

Digitized by Google

durch die Eisenreaktion unterscheiden lassen. Die entsprechenden Anthocyanidine differieren vom Oenidin darin, daß ihr Methoxylgehalt niedriger ist. Dieser Vergleich trägt dazu bei, die hinsichtlich des Gehalts an Methylgruppen obwaltenden Verhältnisse klarzulegen, die nicht einfach sind und nicht einfacher dargestellt werden dürfen als sie sind.

Oenidin wird die Dimethylverbindung genannt. Die von uns bereits mitgeteilten Werte der Methoxylbestimmung sind aber zu niedrig, nämlich 15,18 und 13,59 anstatt 16,91, während das Malvidin gute Zahlen (für $2OCH_3$) gegeben hat. Wir finden, daß sich die treffliche Bestimmung nach Zeisel auch bei den Glucosiden anwenden läßt, und wir haben wieder bei Malvin den richtigen, bei Oenidin einen viel zu niedrigen Wert erhalten.

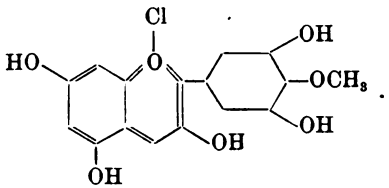
Die Anthocyanidine aus Vitis riparia und Ampelopsis sind Monomethyläther des Delphinidins; hier haben indessen die Methylbestimmungen zu hohe Werte ergeben. Hieraus folgt, daß der Dimethylverbindung Oenin viel Monomethylderivat beigemischt ist, während in den Monomethylverbindungen aus den zwei anderen Früchten Dimethylverbindung enthalten ist.

Die Unterschiede in der Eisenchloridreaktion, die in der Tabelle zusammengestellt sind, erlauben noch etwas tiefer auf die Konstitutionsfragen einzugehen.

Eisenchloridreaktion	Oenin	Ampelopsin	Anthocyan aus Vitis riparia	Oenidin	Ampelopsidin	Anthocyanidin aus Vitis riparia
in wäßriger Lösung	keine Reaktion	schwache Reaktion, Farbe gegen Violett verschoben	kräftige Reaktion, violett	keine Reaktion	rotviolett, nicht intensiv	intensiv, blauviolett
in Äthylalkohol	rotviolett	violett	intensiv blau	rotviolett	blauviolett	intensiv blau

Digitized by Google

Ampelopsidin ist hiernach von dem früher beschriebenen Myrtillidin und von dem Petunidin (Abh. XVII) verschieden, deren Eisenreaktion intensiv und rein blau ist; auch zeigt es andere Löslichkeit in verdünnter Säure. Der Hauptbestandteil des, so wie es bisher vorliegt, noch nicht einheitlichen Präparates, das eigentliche Ampelopsidin, ist ein neues Anthocyanidin, ein isomeres Monomethyldelphinidin, dem wahrscheinlich die folgende, oben als III angeführte Formel zukommt

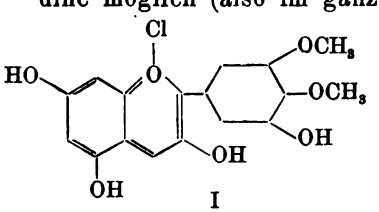


Die Abschwächung der Eisenchloridreaktion deutet auf Besetzung des mittleren Hydroxyls hin.

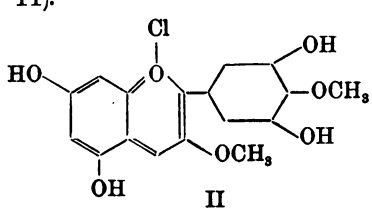
Das Anthocyanidin aus Vitis riparia ist ein anderes als Ampelopsidin; es kann mit Myrtillidin identisch sein. Das Glucosid ist aber vom Myrtillin in der Farbe seiner Lösungen verschieden, die blaustichiger ist; ähnlicher ist es dem Althaein.

Die im Oenidin enthaltene methylärmere Verbindung ist Ampelopsidin, nicht der Farbstoff aus Vitis riparia, der sich mit Eisenchlorid verraten würde.

Dem Oenidin selbst ist eine der beiden folgenden Formeln I und II zuzuschreiben, während dem isomeren Malvidin, das Willstätter und Mieg beschrieben haben, eine der Formeln III und IV zukommt, da es bei vorsichtiger Zersetzung mit Alkali methyliertes Phloroglucin liefert. Außerdem sind noch 7 andere isomere Dimethyldelphinidine möglich (also im ganzen 11).

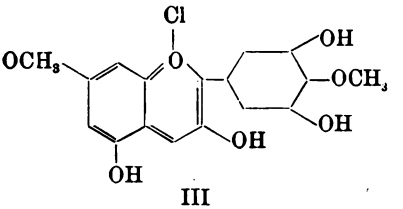


I

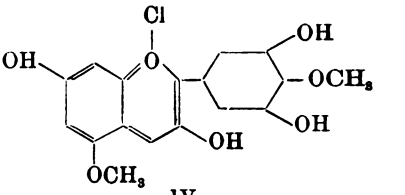


II

Digitized by Google



III



IV

Unsere Beobachtungen, die durch eingehendere Untersuchungen vervollständigt werden sollen, ergeben also, daß die dem Wein nahe verwandten Pflanzen in ihren Beeren dem Oenidin ähnliche Methylverbindungen des Delphinidins in Form von Glucosiden hervorbringen. Es ist unwahrscheinlich, daß man bei der Weintraube selbst größeren Differenzen begegnen wird.

Ein anderes Anthocyan als in den Früchten treffen wir indessen in den Blättern dieser Pflanzen an. Das schöne herbstliche Rot von Ampelopsis wird nicht durch eine Verbindung des Delphinidins, sondern durch ein Glucosid des Cyanidins bedingt.

I. Der Heidelbeerfarbstoff.

Mit Hilfe des in unserer früheren Arbeit beschriebenen Pikrates haben wir das Myrtillin in zweckmäßigerer Weise als bei den ersten Versuchen isoliert.

Das aus über 50 kg Heidelbeeren gewonnene Rohprodukt wurde mit 10 Liter kalt gesättigter Pikrinsäurelösung angerührt; das Pikrat fiel in feinen Nädelchen aus (133 g), aber die Mutterlauge hielt viel Farbstoff zurück. Durch Behandeln mit methylalkoholischer Salzsäure und Fällen mit Äther gewannen wir das Myrtillinchlorid amorph, in roten Flocken; es war in diesem Zustand noch nicht rein genug zur Krystallisation. Wir lösten deshalb zunächst das Chlorid in chlorwasserstoffhaltigem Methylalkohol in der Wärme (30 g in 300 ccm) und versetzten die Lösung mit konzentrierter Salzsäure (300 ccm); in einigen Stunden schied sich das Chlorid in bronceglänzenden homogenen kuglig-krystallinischen Ge-

Digitized by Google

bilden ab, die sich nun gut aus Holzgeist mit 7prozentiger Salzsäure umkrystallisieren ließen.

Das Myrtillinchlorid bildet dunkelbroncebraune Krystalle mit starkem grünlichen Metallglanz; sie bestehen gewöhnlich in dreiseitigen Täfelchen und in gerundeten, spitzwinklig rhombenförmigen Täfelchen, die in der Durchsicht violettgrau, olivbraun und rotbraun sind je nach der Dicke. Im exsiccatortrocknen Zustand enthalten sie noch ein halbes Mol. Wasser, das im Vakuum bei 105° entweicht (gef. Trockenverl. 1,91, ber. 1,72 Proz.).

Hydrolyse. Wir lösten 0,2 g Myrtillinchlorid in 2,5 ccm heißem Wasser, fügten 8 ccm 25prozentige Salzsäure hinzu und erhitzten $2^1/_2$ Minuten zum Sieden. Schon in der Wärme krystallisierte reichlich Myrtillidinchlorid aus, das exsiccatortrocken gewogen worden ist.

I. 0,1858 (bei 105° getr.) gaben 0,1359 g Myrtillidinchlorid und 0,0552 g Galaktose (mit Fehlingscher Lös. best.).

II. 0,1708 g gaben 0,1211 g Myrtillidinchlorid und 0,0539 g Galaktose (mit Fehlingscher Lös. best.)

	Ber. für	Gef.	
	$C_{22}H_{23}O_{12}Cl$	I	II
$C_{16}H_{13}O_7Cl.1^1/_2H_2O$	73,76	73,1	70,9
$C_6H_{12}O_6$	34,98	29,7	31,6

0,3431 g Myrtillinchlorid (wasserfrei) gaben 50 ccm Zuckerlösung, die im 4 dm-Rohr 0,64° Drehung aufwies.

Wird die polarimetrische Bestimmung des Zuckers so berechnet, daß für die nach Sonntag und Bertrand gefundene Hexose (Mittel der 2 Bestimmungen) die spezifische Drehung gesucht wird, so ergibt sich dafür + 80°, während für Galaktose $[\alpha]_D = + 83°$ bekannt ist.

Legen wir der Bestimmung die bekannte spez. Drehung der Galaktose zugrunde, so ergibt sich ein Gehalt derselben von 28,2 Proz.

Die Identität der Galaktose bewiesen wir durch Umwandlung in das charakteristische Methylphenylhydrazon, das nach dem Umkrystallisieren aus Wasser den Schmelzp. 188—189° zeigte.

Digitized by Google

Die Isomerie von Myrtillin und Althaein beruht also einesteils auf der Verschiedenheit der Hexosen, vielleicht aber außerdem, da die Farbreaktionen etwas verschieden sind, auf der Bindung der Zuckerreste an verschiedene Hydroxyle.

Die früheren Angaben über Myrtillidin hatten eine Lücke hinsichtlich des Ortes der Methylgruppe. Um zu ermitteln, ob sie an ein Hydroxyl des Phloroglucinkerns gebunden ist, wurden 0,7 g Myrtillidin mit 40 g 75prozentiger Kalilauge vier Minuten lang auf 110° erhitzt. Durch Ansäuern und Ausäthern isolierten wir das phenolische Spaltungsprodukt, dessen ätherische Lösung mit etwas Bicarbonat gewaschen wurde. Beim Verdampfen des Äthers hinterblieb Phloroglucin, das beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure kein Methyljodid lieferte.

II. Der Weinfarbstoff.

Vorkommen von Oenidin und von Oenidindiglucosid neben dem Monoglucosid.

Um Proben verschiedener Weintrauben zu untersuchen, wurden die Beeren mit der Hand ausgepreßt und die Häute kurze Zeit in siedendes Wasser eingetragen. Unter Zerreiben mit Sand extrahierten wir die Beerenhäute rasch mit verdünnter wäßriger Salzsäure. Aus der erhaltenen Lösung ging ein beträchtlicher Teil des Farbstoffs beim Ausschütteln in Amylalkohol über. In der amylalkoholischen Schicht blieb bei häufigem Waschen mit verdünnter Säure ein kleiner Teil des Farbstoffs zurück, der sich zwischen Amylalkohol und angesäuertem Wasser nicht verteilte, also Anthocyanidin. Dies war außer bei norditalienischen Trauben auch der Fall bei dem Anthocyan mehrerer Sorten von Weintrauben aus hiesigen Gewächshäusern; die Verteilungsverhältnisse waren dieselben. Eine Sorte indessen aus der Kgl. Gärtnerlehranstalt in Dahlem, nämlich eine um Mitte bis gegen Ende November gereifte farbarme Gewächshaus-

Digitized by Google

traube („Black Alicante") mit großen hellbräunlichvioletten Beeren, lieferte einen amylalkoholischen Auszug mit größerem Anthocyanidingehalt. Um den nach gründlichem Waschen in der amylalkoholischen Schicht hinterbliebenen Farbstoff kolorimetrisch mit dem in wäßriger Säure löslichen Anteil zu vergleichen, wurde dieser durch Erhitzen unter Zusatz von starker Säure gespalten und das gebildete Oenidin auch in Amylalkohol übergeführt. Es ergab sich, daß etwa 12 Proz. des Anthocyans in der Beere in Form von Oenidin enthalten waren.

Der Nachweis von diglucosidischem Anthocyan ist auf folgende Weise erbracht worden.

Die Häute von 300 g dunkelblauen Trauben zerrieben wir mit Sand und extrahierten sie mit salzsäurehaltigem Holzgeist. Der Auszug wurde mit Äther gefällt, der Niederschlag in 100 ccm 0,5prozentiger Schwefelsäure, die mit Amylalkohol gesättigt war, aufgelöst. Die Hälfte der Flüssigkeit blieb für den kolorimetrischen Vergleich aufbewahrt, die andere Hälfte ist mit dem gleichen Volumen Amylalkohol siebenmal ausgeschüttelt worden. Danach enthielt sie noch ein Viertel des ursprünglichen Farbstoffs. Nun stellten wir mit krystallisiertem Oenin eine Lösung her, die ähnlich farbstark war wie diese Versuchslösung (nämlich $^2/_3$ so stark), um die Verteilung der in beiden enthaltenen Farbstoffe zu vergleichen. Der Farbstoff in der Versuchslösung gab eine dreimal niedrigere Verteilungszahl als das Oenin.

Wir fuhren fort, die Versuchslösung mit Amylalkohol zu extrahieren; nach sechs weiteren Malen war die wäßrige Schicht noch intensiv gefärbt und sie gab an Amylalkohol sehr wenig ab. Ein solcher amylalkoholischer Auszug ist bei einmaligem Durchschütteln mit 0,1prozentiger Säure quantitativ entfärbt worden. Bei Versuchen in großem Maßstab ist wegen der ziemlich geringen Löslichkeit auch des Monoglucosides eine viel größere Zahl von Extraktionen mit Amylalkohol erforder-

Digitized by Google

lich, bis eine Farbstofflösung hinterbleibt, welche diglucosidische Verteilung zeigt.

Die Verteilung der Anthocyane zwischen verdünnter Salzsäure und Amylalkohol.

Die Verteilung läßt sich nur bei quantitativer Bestimmung zuverlässig erkennen. Prüfen wir sie schätzungsweise in nicht genügend verdünnter Lösung, so kann infolge der ziemlich geringen Löslichkeit vieler Anthocyane in Amylalkohol viel weniger Farbstoff in diesen übergehen, als der Verteilungszahl entspricht; diese Erfahrung machten wir z. B. bei den Rhamnoglucosiden Keracyanin und Prunicyanin und beim Ampelopsin. Andererseits wird namentlich bei sehr verdünnten Lösungen die bloße Schätzung der Farbstoffkonzentration unsicher.

Die beschränkte Löslichkeit der Farbstoffe in Amylalkohol wie in verdünnter Säure nötigt dazu, mit sehr verdünnten Lösungen zu arbeiten, damit beide Schichten ungesättigt sind. Dann bleibt nur die Konzentration der Säure zu wählen; die Verteilung ist nämlich sehr verschieden, wenn wir verdünnte oder stärkere Säure anwenden, sie wird durch Erhöhung der Säurekonzentration bedeutend zugunsten des Amylalkohols verschoben. Wir wählen 0,5prozentige Salzsäure; bei Anwendung noch verdünnterer Säure beginnt die Isomerisation zur Pseudobase störend zu werden. Durch eine kolorimetrische Messung bestimmen wir mit einer für praktische Zwecke hinreichenden Genauigkeit die Verteilung. Den vom Amylalkohol aufgenommenen Bruchteil der Substanz geben wir als „Verteilungszahl" an. Die Zahlen sind für die Kennzeichnung der Anthocyane wichtig.

0,01 g Anthocyanchlorid wird in 50 ccm 0,05prozentiger Salzsäure gelöst und die Flüssigkeit zweimal mit je 50 ccm Amylalkohol[1]) ausgeschüttelt. Der Amyl-

[1]) Der Amylalkohol muß frei von Pyridin sein.

Digitized by Google

alkohol nimmt ein wenig Säure auf, genügend, um den Farbstoff vor Isomerisation zu schützen. Streng genommen wären beim zweiten Ausschütteln entsprechend dem verminderten Volumen der wäßrigen Schicht nur etwa 45 ccm Amylalkohol anzuwenden. Es wird sich empfehlen, um das Verfahren genauer zu gestalten, zur Lösung des Anthocyans amylalkoholgesättigte 0,5prozentige Salzsäure anzuwenden und zum Ausschütteln Amylalkohol, der zuvor mit 0,5prozentiger Säure gesättigt worden ist.

Die Vergleichslösung bereiteten wir für jeden Versuch frisch mit 1 bis 2,5 mg lufttrocknen Anthocyanchlorids; die Zahlen beziehen sich infolgedessen leider auf Präparate von verschiedenem Krystallwassergehalt. Um schwer lösliche Chloride aufzulösen, erwärmen wir sie mit 1 ccm (manchmal, z. B. bei Cyanin, mit mehr) methylalkoholischer Salzsäure und bringen die Lösung mit Amylalkohol auf 50 ccm. Es ist wichtig, daß der Amylalkohol etwas Chlorwasserstoff enthält, da die Lösung sonst rasch verbleicht.

Die bei zwei Ausschüttelungen erhaltenen amylalkoholischen Lösungen werden, jede für sich, kolorimetrisch mit der bekannten Lösung verglichen. Die Farbstoffmenge des zweiten Extraktes wird auf die nach der ersten Extraktion noch vorliegende Farbstoffmenge bezogen. Die annähernde Übereinstimmung der beim ersten und zweiten Ausschütteln ermittelten Zahlen ist ein scharfes Reinheitsmerkmal für ein Anthocyan.

Es wurde festgestellt, daß unter den gewählten Bedingungen selbst bei den in Amylalkohol sehr schwer löslichen Diglucosiden doch die amylalkoholische Lösung noch nicht gesättigt ist. Wir haben nämlich den Versuch mit Cyanin außer unter den angegebenen Bedingungen auch mit einer dreimal verdünnteren Lösung ausgeführt und dabei dieselbe Verteilungszahl gefunden wie mit der ursprünglichen Lösung.

Digitized by Google

	Erste Lösung	Zweite Ausschüttelung
Oenin . . .	10,2;	10,6.
Ampelopsin .	10,0;	9,5.
Myrtillin . .	11,1; 10,9;	10,7; 10,6.
Keracyanin[1]) .	6,7;	6,9.
Prunicyanin .	9,6;	9,8.
Cyanin . . .	1,9;	1,6.
Malvin . . .	1,6;	1,6.

Isolierung von Oenin mit Amylalkohol.

Zur Vervollständigung der früheren Angaben bestimmten wir den Oeningehalt der Weintrauben.

1 kg norditalienische dunkelblaue Trauben gaben 200 bis 210 g abgepreßte Häute, deren Gewicht nach dem Trocknen 26,5 g betrug; der Farbstoffgehalt entsprach 1,4 g lufttrocknem Oeninchlorid.

Die oben erwähnte bräunlichviolette Gewächshaustraube (Black Alicante) von Dahlem enthielt nur $^1/_4$ g Oenin in 1 kg.

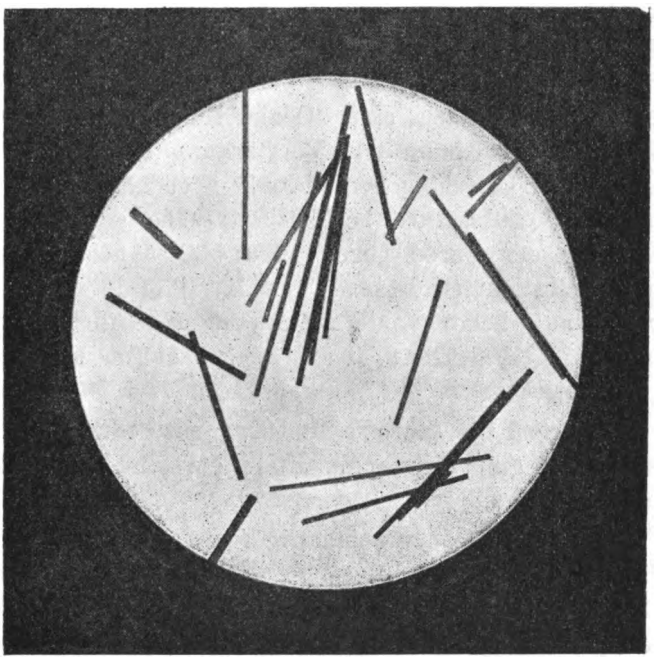
In der ersten Abhandlung ist die Isolierung des Weinfarbstoffs mittels des Pikrates beschrieben worden. Da das Anthocyan eine Beimischung von Oenidin enthält, empfiehlt es sich, die Rohfällung aus dem Eisessigextrakt der Beerenhäute in 0,5prozentiger Salzsäure aufzulösen und mit Amylalkohol zu waschen. Dann beseitigt man den gelösten Amylalkohol durch Ausäthern und trägt in die saure Farbstofflösung feingepulverte Pikrinsäure ein.

Auf die angegebene Verteilung des Oenins zwischen Säure und Amylalkohol gründeten wir auch folgenden präparativen Versuch mit 75 kg italienischen Trauben. Die Beerenhäute (1,6 kg) wurden mit 10 Liter Eisessig ausgezogen und der Farbstoff mit einem Gemisch von Äther-Petroläther gefällt. Das Rohprodukt lösten wir in 1 Liter verdünnter Salzsäure auf und schüttelten die Lösung, deren Volumen durch Zufügen von Säure konstant gehalten wurde, oftmals mit demselben Volumen

[1]) Siehe die Abhandlung XIV.

Digitized by Google

Amylalkohol aus. Die ersten Auszüge, die neben Oenin eine merkliche Menge von Oenidin enthielten, wurden verworfen. Aus etwa zwanzig weiteren amylalkoholischen Auszügen führten wir den Farbstoff in ein Viertel ihres Volumens 0,1prozentiger Salzsäure über; die saure Lösung wurde nochmals mit wenig Amylalkohol, dann



mit Äther gewaschen. Durch Fällen der sauren Oeninlösung mit Pikrinsäure und Umwandlung des Pikrates in Chlorid gemäß den früheren Angaben erhielten wir Oeninchlorid sehr rein. Es krystallisierte aus einem Gemisch von Alkohol und 7prozentiger Salzsäure in dunklen Prismen (s. Figur) mit grünem, metallischem Glanz; sie enthielten 4 Mol. Wasser.

0,3972 g Oeninchlorid (lufttr.) verloren im Exsiccator 0,0434 g
0,3506 g (exsiccatortr.) verloren im Vakuum bei 105° 0,0063 g.

	Ber. für $C_{23}H_{25}O_{12}Cl.4H_2O$	Gef.
$4H_2O$	11,88	12,52

Digitized by Google

Einfluß von Gerbsäure auf die Farbreaktionen.

Die Farbe und die Farbreaktionen von Oenin und ähnlichen Anthocyanen werden durch Gerbstoffe beeinflußt, beim Cyanin hingegen nur die Eisenreaktion (vgl. Abh. XIV beim Prunicyanin).

Die Entfärbung verdünnter Oeninchloridlösungen durch Bildung der Pseudobase wird durch Tannin nicht verhindert.

Beim Versetzen einer Oeninlösung in verdünnter Salzsäure mit Tannin tritt Verstärkung der Farbe und auffallender Umschlag derselben in noch blaustichigeres Rot ein. Gallussäure bewirkt nur eine geringe Veränderung der Farbe gegen Blau hin. Auch bei der mehr gelbstichigen Lösung von Myrtillin in Salzsäure erfolgt auf Zusatz von Tannin eine wesentliche Farbänderung; sie verliert den bräunlichen Ton und wird blaustichig rot.

Während die saure Oeninlösung mit Soda in Violett umschlägt, gibt die tanninhaltige ein allerdings unbeständiges Blau.

Oeninchlorid in tanninhaltiger wäßriger Lösung gibt mit Eisenchlorid ein intensives Violettrot, Myrtillin ein Blauviolett (während es ohne Tannin Blau gibt). Mit Gerbsäure und Alaun liefert Myrtillin gleichfalls intensive Violettfärbung, Oenin eine weniger charakteristische rotviolette Reaktion.

Die mit Tannin und Ferrisalz versetzte Oenin- und Myrtillinlösung scheidet beim Stehen den Farbstoff fast ganz aus in blauvioletten bzw. violetten Flocken.

Es ist erwähnenswert, daß auch beim Versetzen der Lösung z. B. des Myrtillins in 0,5prozentiger Salzsäure mit viel Glucose die Farbe beträchtlich blaustichiger wird. Beim Kochen mit Glucose oder mit Stärke erleidet der Farbstoff Zersetzung.

Digitized by Google

Die Anthocyane von Ampelopsis und von Vitis riparia.

Die Beere des wilden Weins enthält das Anthocyan nicht so vollständig in der Haut wie die Weintraube, aber auch zum größten Teile. Man erhält leicht beim Verarbeiten von ein paar Beeren nach Extrahieren der Haut mit säurehaltigem Alkohol und Fällen mit Äther das Anthocyanpikrat wie bei der Isolierung des Oenins, sogar noch schöner, und es ist dem Oeninpikrat zum Verwechseln ähnlich. An diesen Reagierglasversuch lehnte sich die Verarbeitung einer größeren Menge an; das Ergebnis war, da die Extrakte zu lange standen, viel ungünstiger und kann leicht übertroffen werden.

Aus 16,5 kg Ampelopsisbeeren erhielten wir 5,1 kg der zwischen Filtrierpapier abgepreßten Häute, die wir mit Eisessig extrahierten; durch Äther wurde der Farbstoff als violettes Pulver gefällt, natürlich sehr unrein, aus 1 kg Beerenhäuten 53 g. Eine solche Menge des noch etwas Eisessig enthaltenden Rohproduktes ist vor der Überführung in Pikrat aus chlorwasserstoffhaltigem Methylalkohol mit Äther umgefällt worden. Dann nahmen wir das Farbsalz in 1 bis 1,5 Liter 0,1prozentiger Salzsäure auf, filtrierten von farblosen Substanzen und versetzten die Lösung mit gepulverter Pikrinsäure. Die Flüssigkeit wurde, um die Dauer des Erwärmens abzukürzen, in einzelnen Portionen kurz erhitzt und sofort abgekühlt. Dann krystallisierte das Pikrat in verfilzten karminroten Nadeln aus. Durch Auflösen in 100 ccm 3- bis 4prozentiger methylalkoholischer Salzsäure und Fällen mit Äther erhielten wir daraus das Chlorid, 1,8 g, amorph, aber annähernd rein.

Es gelang uns nur aus stark salzsäurehaltigem Alkohol das Ampelopsinchlorid und das Anthocyan von Vitis riparia schön krystallisiert zu erhalten; es ist aber nicht unmöglich, daß erst unter diesen Bedingungen das Monoglucosid aus einem Diglucosid hervorgegangen ist.

Die amorphe Substanz lösten wir in 20 ccm Wasser, 10 ccm Alkohol und 7 ccm 25prozentiger Salzsäure und

Digitized by Google

fügten nach mehreren Tagen nochmals 10 ccm Alkohol hinzu. Das Ampelopsinchlorid krystallisierte langsam in dunklen bräunlichgrün glänzenden Prismen von der Form des Oenins.

0,9518 g (lufttr.) verloren im Exsiccator 0,0917 g; 0,8425 g (exsiccatortr.) verloren bei 105° 0,0220 g.

Ber. für $C_{22}H_{23}O_{12}Cl.4H_2O$		Gef.
$4H_2O$	12,28	11,99

I. 0,1817 g (bei 105° getr.) gaben 0,3434 CO_2 und 0,0739 H_2O.

II. 0,1228 g gaben 0,2354 CO_2 und 0,0483 H_2O.

	Ber. für $C_{22}H_{23}O_{12}Cl$	Gef. I	Gef. II
C	51,30	51,54	52,28
H	4,50	4,55	4,40

Hydrolyse. Der beim Kochen mit 20prozentiger Salzsäure abgespaltene Zucker erwies sich als Glucose, wovon 1 Mol. mit Ampelopsidin verbunden ist.

0,2221 g (bei 105° getr.) gaben 0,1566 g Ampelopsidin (exsiccatortrocken) u. Glucose a) nach Sonntag und Bertrand 0,0696 g, b) durch Polarisation 0,07025 g (50 ccm, l = 4, α = 0,298).

Ber. für $C_{22}H_{23}O_{12}Cl$		Gef.
$C_{16}H_{13}O_7Cl$	68,5	70,5 (noch wasserhalt.)
$C_6H_{12}O_6$	35,0	a) 31,3 b) 31,6

Die Beeren von Vitis riparia sind nach dem gleichen Verfahren wie der wilde Wein verarbeitet und das aus dem Pikrat erhaltene Chlorid umkrystallisiert worden; es war gleichfalls ein Monoglucosid.

0,1152 g (bei 105° getr.) gaben 0,0787 g Anthocyanidinchlorid und 0,0361 g Zucker nach Sonntag und Bertrand.

Ber. für $C_{22}H_{23}O_{12}Cl$		Gef.
$C_{16}H_{13}O_7Cl$	68,5	68,3 (exsiccatortr.)
$C_6H_{12}O_6$	35,0	31,4

Vergleich der Anthocyane aus Vitis und Ampelopsis.

Methoxylgehalt.

Die Bestimmung nach Zeisel ergab beim Malvin den erwarteten Wert für 2 OCH_3-Gruppen, beim Oenin und ebenso wie in den früheren Analysen beim Oenidin zu niedrige Werte. Die Farbstoffe aus Ampelopsis und Vitis riparia liefern Zahlen, die für *ein* OCH_3 zu hoch sind.

Digitized by Google

I. Malvin 0,1566 g Chlorid (wasserhaltig) gaben 0,0871 AgJ.
II. Oenin 0,1132 g „ (bei 105° getr.) „ 0,0773 AgJ.
III. Ampelopsin 0,1519 g „ („ 105° „) „ 0,0885 AgJ.

	Ber. für			Gef.		
	$C_{29}H_{35}O_{17}Cl.8H_2O$	$C_{23}H_{25}O_{12}Cl$	$C_{22}H_{23}O_{12}Cl$	I	II	III
$2OCH_3$	7,66	11,73	—	7,35	9,02	—
$1OCH_3$	—	—	6,03	—	—	7,69

IV. Oenidin 0,1286 g (bei 105° getr.) gaben 0,1341 AgJ.
V. Ampelopsidin 0,1377 g („ 105° „) „ 0,1023 AgJ.
VI. Anthocyanidin aus V. riparia 0,1347 g (bei 105° getr.) gaben 0,0984 AgJ.

	Ber. für		Gef.		
	$C_{17}H_{15}O_7Cl$	$C_{16}H_{13}O_7Cl$	IV	V	VI
$2OCH_3$	16,91	—	13,78	—	—
$1OCH_3$	—	8,80	—	9,81	9,65

Eigenschaften der Anthocyane. Die drei Weinfarbstoffe zeigen ähnliche Löslichkeit in verdünnten Säuren und stimmen überein in der blaustichig bräunlichroten Farbe der sauren wäßrigen Lösungen. Auch Althaein hat sehr ähnliche Farbe, nur Myrtillin ist entschieden gelbstichiger in verdünnter Säure. Die Lösungen der verschiedenen Weinfarbstoffe in Alkohol sind prächtig blaurot. Ampelopsin und das Anthocyan von Vitis riparia sind in chlorwasserstoffhaltigem Methyl- und Äthylalkohol leicht löslich, Oenin in letzterem ziemlich leicht löslich.

Die sauren Lösungen dieser Anthocyane schlagen mit Soda in beständiges Blauviolett oder Violett um, je nach der Konzentration, mit Natronlauge in violettstichiges Blau, das auch verhältnismäßig beständig ist. Myrtillin hingegen gibt mit Soda Blauviolett bis Violett, das bald zu verderben beginnt, und mit Natronlauge ein sehr rasch verderbendes Blau. Die violettblaue bis blaue Lösung von Althaein mit Soda und die blaue, welche mit Natronlauge entsteht, sind auch weniger beständig als die entsprechenden Oeninlösungen, aber viel beständiger als die von Myrtillin.

Mit Eisenchlorid wird die Farbe einer wäßrigen Oeninlösung ein wenig und rasch vorübergehend gegen Violett verschoben, sie gibt also keine Farbreaktion. Unter

Digitized by Google

gleichen Bedingungen zeigt Ampelopsin eine schwache Reaktion, die Farbe wird mehr violett. Nur der Farbstoff aus V. riparia gibt eine ausgesprägte violette Reaktion, die indessen auch unbeständig ist. In alkoholischer Lösung wird durch Eisenchlorid die Oeninfarbe in Rotviolett umgewandelt, Ampelopsin gibt ein gutes Violett, das Anthocyan aus V. riparia eine beständige, rein blaue Lösung.

Die Anthocyanidine. Oenidinchlorid, in dünnen Prismen mit $1\,^1/_2\,H_2O$ krystallisiert (Trockenverl. gef. 7,8 Proz.), ist in 0,01prozentiger Salzsäure sehr leicht löslich mit tief braunroter Farbe, in 0,1prozentiger Säure leicht, in 1prozentiger schon schwer löslich[1]), heiß ziemlich leicht; die Farbe in dieser Säure ist schön rot.

Ampelopsidinchlorid lag für den Vergleich vor in Prismen mit wechselndem Krystallwassergehalt (gef. 8,2 und 11,8 Proz.). Es war in 1prozentiger Salzsäure sehr leicht, sogar leicht löslich in 3prozentiger und beträchtlich, aber ziemlich schwer in 5prozentiger Säure, etwa noch so wie Oenidin in 1prozentiger.

Das Anthocyanidin aus V. riparia (dünne Prismen mit 8,2 Proz. Wasser, lufttrocken) ist in 1prozentiger Salzsäure leicht, indessen weniger löslich wie Ampelopsidin, in 3prozentiger Säure schon ziemlich schwer löslich, nämlich weniger als Ampelopsidin in 5prozentiger Säure.

In 7prozentiger Schwefelsäure finden wir die drei Substanzen leicht löslich.

Mit Eisenchlorid gibt die wäßrige Oenidinlösung keine Reaktion, Ampelopsidin eine rotviolette Färbung; das Anthocyanidin aus V. riparia gibt Blauviolett, in Alkohol reines Blau, Oenidin wird in Alkohol violett, während Ampelopsidin zwischen ihnen steht.

---

[1]) An früherer Stelle (diese Annalen **408**, 101 1914/15) wurde angegeben: in 1prozentiger Salzsäure noch ziemlich leicht löslich; für die beschriebenen Krystalle des Hydrats mit $1\,^1/_2\,H_2O$ ist die neue Angabe genauer.

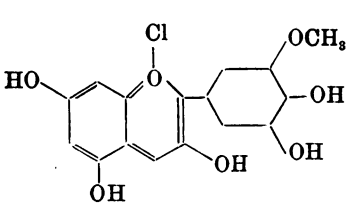
Digitized by Google

XVII. Über den Farbstoff der Petunie;

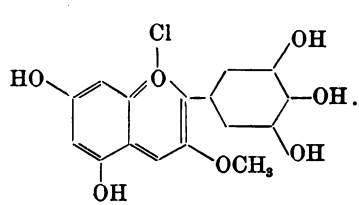
von *R. Willstätter* und *Ch. L. Burdick.*

Die Garten-Petunie (Petunia hybrida hort.) enthält in einer schönen, viel kultivierten Sorte („Karlsruher Rathaus-Petunie") ein gut krystallisierendes, einheitliches Anthocyan. Es ist das Diglucosid eines neuen Monomethyldelphinidins, das dem Myrtillidin ähnlich ist. Das Glucosid und sein Anthocyanidin sollen „Petunin" und „Petunidin" genannt werden. Da der zuckerfreie Farbstoff nach seinen Reaktionen und seinem Methoxylgehalt homogen vorliegt, so ist seine genaue Beschreibung von Wichtigkeit für die Kennzeichnung der methylierten Delphinidine, die in anderen Vorkommnissen, z. B. in den wilden Weinarten, in Mischungen auftreten und dann sehr schwierig zu definieren sind.

Um über den Ort der Methylgruppe Aufschluß zu erhalten, untersuchten wir die Zersetzung des Petunidins bei mäßigem Erhitzen mit Alkali. Das Ergebnis war das gleiche wie bei Myrtillidin. Das Methyl findet sich im sauren Spaltungsstück, die phenolische Komponente des Moleküls ist reines Phloroglucin. Da nun das Petunidin ebenso wie auch Myrtillidin eine intensive Farbreaktion mit Eisenchlorid gibt, so ist es nicht wahrscheinlich, daß im Trioxyphenylrest das mittlere Hydroxyl methyliert ist. Für die zwei isomeren Delphinidinmonomethyläther, Petunidin und Myrtillidin (vgl. Abh. XVI), bleibt daher nur die Wahl unter den folgenden beiden Formeln:



und



Digitized by Google

Gewinnung von Petunin.

Die samtig-veilchenblauen Blüten der „Rathaus-Petunie“ wurden während des Sommers 1914 gesammelt und in Eisessig gelegt; infolge der Arbeitsunterbrechung nach Anfang August blieben die Extrakte zu lang stehen und das Anthocyan verdarb darin zum Teil. Nur einige Flaschen waren immerhin brauchbar, aber es wäre bei kürzerer Dauer der Extraktion ein Leichtes, mit dem hier beschriebenen Verfahren der Isolierung höhere Ausbeuten zu erzielen. Für künftige Untersuchungen ist die Erfahrung beachtenswert, daß die Blüten rasch extrahiert und die Anthocyanlösungen sofort verarbeitet werden sollten. Die Isolierung eines Anthocyans wird nämlich am meisten durch die Beimischung von Zersetzungsprodukten desselben erschwert.

Aus günstigem Ausgangsmaterial läßt sich das Anthocyan durch Fällen der Extrakte mit Äther und durch Abscheidung der Rohprodukte aus warmer verdünnter Salzsäure ($^1/_2$- bis 1prozentiger) ohne weiteres in schönen Krystallen gewinnen.

Der Trockengehalt der Blüten war 16 bis 17 Proz., und der Farbstoffgehalt der getrockneten Blumenblätter, der beim kolorimetrischen Vergleich auf lufttrocknes krystallwasserhaltiges Petuninchlorid bezogen wurde, betrug 15,4 Proz.

Aus einer verarbeiteten Menge von 3,1 kg der Blüten war ein schön blauroter Eisessigextrakt (7,75 Liter) mit einem Farbstoffgehalt von 18,7 g erhalten worden; er enthielt also nur ein Viertel des in den Blüten vorhandenen Anthocyans, obwohl diese vollständig extrahiert waren. Wir versetzten die Flüssigkeit mit 200 ccm 10prozentiger alkoholischer Salzsäure und fällten mit 19 Liter Äther den Farbstoff in Form eines sirupösen Niederschlages aus, der nach dem Waschen mit Äther in 2 Liter chlorwasserstoffhaltigem Holzgeist wieder gelöst und mit dem doppelten Volumen Äther von neuem

Digitized by Google

abgeschieden wurde. Der Methylalkohol hatte etwa ein Fünftel bis Sechstel der Substanz, farblose Begleitstoffe, ungelöst gelassen. Die neue Fällung war pulvrig, sie betrug 70 g, ihr Petuningehalt, drei Viertel von demjenigen des Extraktes, 14,2 g, also der Reinheitsgrad etwa 20.

Ein Drittel dieser Ausbeute lösten wir unter gelindem Erwärmen in 250 ccm $^1/_2$prozentiger Salzsäure, filtrierten von einer geringen Menge flockiger Suspension ab und ließen die Lösung einige Tage zur Krystallisation stehen. Das Petuninchlorid bildete langsam eine prächtige metallglänzende Krystallisation, die aus gerade abgeschnittenen, langen Prismen bestand. Die Ausbeute betrug 2,5 g, d. i. etwas mehr als die Hälfte vom Farbstoff des Rohproduktes.

In einer zweiten Charge wurde eine Reinigung des Anthocyans durch Abscheidung aus salzsaurer Lösung beim Stehen über Alkohol erzielt.

Die Eisessiglösung (10,4 Liter) aus 3,25 kg frischen Petunienblüten enthielt 19,5 g Petuninchlorid, etwas weniger als ein Viertel vom Anthocyangehalt der Blüten. Auf Zusatz von 50 ccm 15prozentiger alkoholischer Salzsäure und vom anderthalbfachen Volumen Äther fiel eine den Farbstoff enthaltende gummiartige Masse aus. Beim Aufnehmen in 3 Liter 1prozentiger methylalkoholischer Salzsäure hinterblieb ein bedeutender farbloser Rückstand und beim Vermischen der Lösung mit 6 Liter Äther schieden sich 44 g Anthocyan vom Reinheitsgrad 36 als ein nur noch wenig hygroskopischer Niederschlag wieder aus.

Von diesem Rohprodukt lösten wir 10 g in 50 ccm 5prozentiger Salzsäure und stellten die Flüssigkeit in einen Exsiccator über Alkohol (200 ccm), der in zehn Tagen dreimal erneuert wurde. In dieser Zeit entstand eine schwierig filtrierbare Abscheidung, die teils aus kugligen Gebilden und teils aus darin eingebetteten hübschen Krystallen bestand. Die Menge betrug 5,2 g,

Digitized by Google

der Reinheitsgrad war auf 50 gestiegen. Das Präparat ließ sich nun aus 0,5prozentiger Salzsäure gut umkrystallisieren, es wurde in 30 ccm aufgelöst und blieb fünf Tage lang stehen. Die Ausscheidung belief sich auf 2,0 g und bestand in einheitlichen, wohlausgebildeten dünnen Prismen. Die Ausbeute, bezogen auf das im Rohprodukt enthaltene Anthocyan, war 56, auf den Farbstoff des Eisessigextraktes 46 Proz.

Petuninchlorid, $C_{28}H_{33}O_{17}Cl$.

Für die Analyse krystallisierten wir das Farbsalz nochmals aus verdünnter Salzsäure um, z. B. 7,8 g aus 250 ccm warmer 1,5prozentiger Salzsäure. Bei eintägigem Stehen der filtrierten Lösung krystallisierten 4,2 g Petuninchlorid aus, dann gab die Flüssigkeit, durch Zufügen konzentrierter Säure auf einen Chlorwasserstoffgehalt von 4,5 Proz. gebracht, noch eine zweite Ausscheidung (0,95 g) von Krystallaggregaten. Endlich krystallisierten aus der Mutterlauge, die noch stärker angesäuert worden, erst bei längerem Stehen schöne regelmäßig sechsseitige Tafeln von mehr roter Farbe; vermutlich war partielle Hydrolyse zu einem Monoglucoside erfolgt.

Die Analyse des Petuninchlorids wird dadurch kompliziert, daß das Salz, wie es beim Delphinin beobachtet worden ist, aber in noch stärkerem Maße, beim Trocknen Chlorwasserstoff verliert. Wenn man diesen Umstand in Rechnung zieht, so entspricht der Gewichtsverlust bei der Trocknung genau einem Hydrate mit 2 Mol. Krystallwasser, wofür eine Abnahme von 5,05 Proz. berechnet ist.

0,9903, 1,0042, 0,7240, 1,0359 g verloren im Exsiccator 0,0735, 0,0743, 0,0544, 0,0722 g entsprechend 7,42, 7,40, 7,51, 6,96 Proz.

Die exsiccatortrockne Substanz erlitt im Hochvak. bei 105° noch eine kleine Gewichtsminderung, nämlich 0,4244 g verloren 0,0035 g, 0,4005 g verloren 0,0031 g, d. i. 0,82 und 0,77 Proz.

Exsiccatortrocken besaß die Substanz nur annähernd

Digitized by Google

den halben Chlorwasserstoffgehalt wie in lufttrockenem Zustand.

I. Präp. 0,1933 g (luftkonstant) gaben nach Carius 0,0330 AgCl.

	Ber. für $C_{28}H_{33}O_{17}Cl.2H_2O$	Gef.
Cl	4,97	4,23

I. Präp. 0,1655 g (exsiccatortrocken) gaben 0,0132 AgCl.
Dasselbe 0,1422 g (bei 100° getr.) gaben 0,0117 AgCl.
II. Präp. 0,1472 g (exsiccatortrocken) gaben 0,0116 AgCl.
Dasselbe 0,1982 g (bei 100° getr.) gaben 0,0160 AgCl.

	Ber. für $C_{28}H_{33}O_{17}Cl$	Gef.			
Cl	5,25	1,97	2,03	1,95	2,00

Es ist demnach notwendig, die Elementaranalyse gemäß dem ermittelten Chlorgehalt auf chlorwasserstofffreie Substanz umzurechnen.

I. Präp. 0,1807 g (bei 100° getr.) gaben 0,3425 CO_2 und 0,0827 H_2O.
II. Präp. 0,2206 g (bei 100° getr.) gaben 0,4202 CO_2 und 0,1001 H_2O.

	Ber. für $C_{28}H_{32}O_{17}$	Gef. (umgerechnet) I	II
C	52,48	52,81	53,04
H	5,04	5,17	5,11

Die Krystalle des Petuninchlorids (Fig. 1) sind in der Aufsicht schön kupferglänzend und in der Durchsicht wunderschön violett; es sind einheitliche, einfache Formen, längliche, rechtwinklig abgeschnittene Täfelchen. Die lufttrockne Substanz beginnt bei 165° zu sintern, sie schmilzt bei etwa 178°.

Das Farbsalz wird beim Übergießen mit wenig Wasser hydrolytisch zersetzt unter Bildung violetter Flocken, wahrscheinlich von basischem Salz. Mit etwas mehr Wasser entsteht eine klare Lösung; sie ist rotviolett, blauer als die Lösung in Säure, sie gibt daher mit etwas Salzsäure einen Farbumschlag. Die verdünnte wäßrige Lösung wird beim Erwärmen rasch, langsamer in der Kälte durch Bildung der Pseudobase entfärbt.

Die Lösungen des Petunins in verdünnten Mineralsäuren sind blaurot, etwa gleich Delphinin, etwas mehr blaustichig als Violanin (siehe Abh. XV), merklich blauer

Digitized by Google

als Malvin, demnach weit blauer wie Myrtillin. In Methylalkohol, der etwas Chlorwasserstoff enthält, ist die

Fig. 1.

Farbe des Petunins violettrot, ein wenig gelbstichiger als Delphinin und Violanin, aber etwas blaustichiger wie Malvin.

Der Farbstoff ist in verdünnter Salzsäure in der Kälte schwer, in der Wärme viel leichter löslich. Zur Bestimmung der Löslichkeit, die kolorimetrisch ausgeführt wurde, sättigten wir die Säuren während 18 Stunden bei 20° mit der Substanz.

100 ccm 0,25prozentige Salzsäure lösen 0,67 g, 0,5prozentige Salzsäure 0,45 g, 3prozentige Säure 0,14 g krystallwasserhaltiges Petuninchlorid.

100 ccm 7prozentige Schwefelsäure lösen bei 20° 0,075 g des Chlorides; die verdünnte Schwefelsäure

Digitized by Google

färbt sich mit dem Chlorid zunächst ziemlich stark an, aber die Lösung scheidet allmählich das Sulfat als violetten Niederschlag aus; in der Hitze ist die Löslichkeit in der 7prozentigen Säure bedeutend.

In Methylalkohol ist Petuninchlorid sehr leicht, in Äthylalkohol zwar weniger löslich, immerhin auch schon in der Kälte leicht löslich.

Aus mineralsaurer Lösung geht Petunin wie andere Diglucoside nur spurenweise in Amylalkohol über.

Mit Eisenchlorid gibt Petunin in Methylalkohol eine violette Reaktion, in wäßriger (auch in äthylalkoholischer) Lösung ein weder schönes noch intensives Blau.

Die saure Lösung des Farbstoffs schlägt auf Zusatz von Soda zuerst in Violett, weiterhin in Blau um, die neutrale Lösung wird, weil sie Pseudobase enthält, mit Soda grünblau, die reine Pseudobase gelb.

Von Pikrinsäure wird Petunin nicht gefällt.

Spaltung des Glucosides.

Die stark violettrote Lösung des Petunins in 20prozentiger Salzsäure zeigt beim Kochen sehr bald einen auffallenden Farbumschlag in das verhältnismäßig gelbstichige Rot des Anthocyanidins.

0,3 bis 0,4 g Anthocyan wurden in 8 ccm 0,01prozentiger Salzsäure gelöst, mit 12 ccm konzentrierter Säure versetzt und erhitzt. Zur vollständigen Hydrolyse ist es nicht nötig, mehr als zwei Minuten zu kochen. Das Petunidin scheidet sich nach dem Erkalten nur langsam aus; etwa ein Zehntel des Farbstoffs bleibt, wenn man den Niederschlag mit 10 ccm 20prozentiger Salzsäure nachwäscht, in der Mutterlauge gelöst. Dieser Anteil wurde bei den quantitativen Versuchen in Amylalkohol übergeführt und kolorimetrisch bestimmt.

I. Präp. 0,3758 g (exsiccatortr.) gaben 0,1817 g Anthocyanidinchlorid (exsiccatortr.) und Glucose a) nach der Bestimmung mit Fehlingscher Lösung 0,1878 g, b) nach der polarimetrischen Bestimmung 0,1557 g (50 ccm, $l = 4$, $\alpha_D = + 0{,}660°$).

Digitized by Google

II. Präp. 0,2398 g (exsiccatortr.) gaben 0,1177 g Petunidinchlorid (exsiccatortr.) und Glucose a) mit Fehlingscher Lösung bestimmt 0,1031 g, b) polarimetrisch 0,0901 g (50 ccm, $l = 4$, $\alpha_D = + 0{,}383^0$).

	Ber. für $C_{23}H_{33}O_{17}Cl$[1]	Gef. I		II	
$C_{16}H_{13}O_7Cl$	52,2	48,4		49,1	
		a	b	a	b
$2C_6H_{12}O_6$	53,2	50,0	41,4	44,9	39,3

Die Identität der Glucose bestätigte sich an den Eigenschaften ihres Osazons.

Petunidinchlorid, $C_{16}H_{13}O_7Cl$.

Bei der Spaltung des Diglucosides erhielten wir das Petunidin nicht sogleich rein, sondern in einem Zustand, in welchem es schwierig zu krystallisieren ist. Es enthält eine Beimischung, die in Alkohol leichter, in wäßriger Säure weniger löslich ist als Petunidin selbst. Zur Reinigung lösten wir das Präparat in warmer verdünnter Salzsäure, filtrierten von etwas unlöslichem amorphen Produkt und fällten mit konzentrierter Salzsäure das Petunidin in kleinen Krystallkörnchen aus; dann wurde es in Holzgeist aufgenommen, mit 7prozentiger Salzsäure vermischt und bei langsamem Verdunsten des Methylalkohols schön krystallisiert erhalten.

Das Petunidin steht als ein Monomethyldelphinidin dem aus Myrtillin und Althaein gewonnenen Myrtillidin[2]) nahe; es konnte nur durch genauen Vergleich entschieden werden, ob die beiden Anthocyanidine identisch oder isomer sind, und die Unterschiede mußten so präzisiert werden, daß auch andere Vorkommnisse von Methyldelphinidin mit jenen in sichere Beziehung gebracht werden können. Oberflächliche Beschreibungen der Löslichkeiten sind für den Vergleich dieser Farbsalze wertlos; die

[1]) In Anbetracht des zu niedrigen Salzsäuregehaltes von Petunin sind die theoretischen Werte der Komponenten eigentlich etwas zu erhöhen.

[2]) Siehe Abhandl. VII und XVI.

Digitized by Google

Verhältnisse sind außerordentlich kompliziert durch die Bildung verschiedener Hydrate, von denen jedes seine besondere Löslichkeit aufweist. Die Löslichkeit bietet überdies infolge hydrolytischer Dissoziation in der Lösung keine so einfache Erscheinung wie bei den meisten organischen Substanzen.

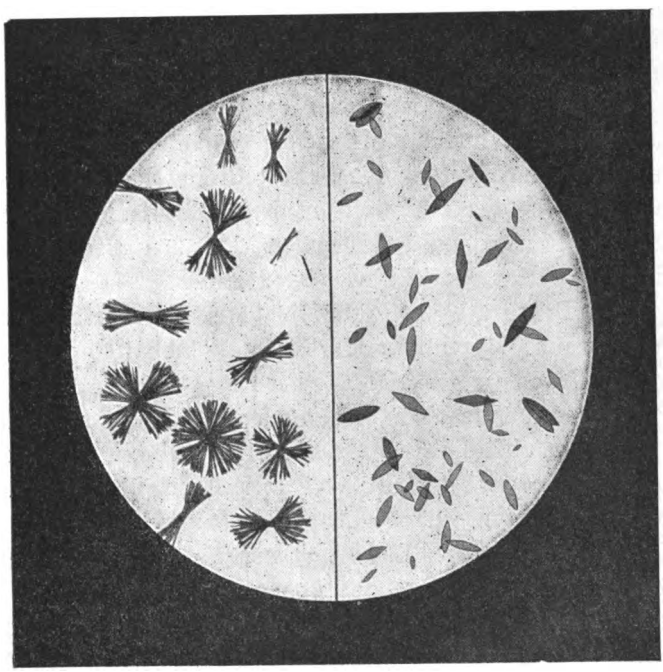


Fig. 2.

Petunidin und Myrtillidin stimmen im Verhalten gegen Soda und in der Eisenchloridreaktion überein, sie unterscheiden sich in der Form und Farbe ihrer Krystalle, in der Hydratbildung und in der Löslichkeit. Die Unterschiede sind an Präparaten beobachtet worden, deren Reinigung und Krystallisation gleichartig ausgeführt war. Petunidin krystallisiert aus 0,5prozentiger Salzsäure beim Versetzen mit 20prozentiger Säure in graubraunen, spitzrhombischen und spindelförmig-gerundeten dünnen Blätt-

Digitized by Google

chen (Hälfte der Figur 2), während Myrtillidin, dessen Abscheidung langsamer erfolgt, fächerförmige, derbe, blättrig-prismatische Aggregate oder Drusen von Prismen bildet, die je nach ihrer Dicke gelbbraune, braune oder rotbraune Farbe unter dem Mikroskop zeigen.

Bei langsamem Eindunsten der Lösung in 3prozentiger Salzsäure krystallisiert Petunidin in Büscheln langer, dünner, graubrauner Prismen, Myrtillidin derbprismatisch und in dicken, rotbraunen Tafeln.

Wird Petunin mit 20prozentiger alkoholischer Salzsäure erwärmt und mit demselben Volumen 3prozentiger wäßriger Säure versetzt, so krystallisiert beim Verjagen des Alkohols das Petunidin in hantelförmigen Büscheln dünner, grauer bis graubrauner Prismen (Hälfte der Figur 2).

Die Präparate des Petunidinchlorids erscheinen matt dunkelbraun, Myrtillidinchlorid zeigt lebhaften dunkelgrünen Glanz.

Die mineralsauren Lösungen des Petunidins sind etwas mehr bläulich rot, die von Myrtillidin ein wenig mehr braunrot; in der Hitze wird die Farbe dieser Anthocyanidinlösungen mehr blaurot.

Das aus methylalkoholisch-wäßriger Salzsäure beim Verdunsten des Holzgeistes abgeschiedene Petunidin ist in $^1/_2$- bis 1prozentiger Salzsäure leicht löslich, in 3prozentiger Säure beträchtlich löslich[1]); beim Stehen scheidet sich ein Teil des Gelösten wieder ab. Das analoge Präparat von Myrtillidin ist in 3prozentiger Säure etwas mehr löslich, nämlich ziemlich leicht.

Werden diese Präparate mit Äthylalkohol gewaschen, so erfolgt eine sehr charakteristische Hydratänderung. Das so behandelte Petunidinchlorid ist luftbeständig.

[1]) Die Löslichkeit dieses Präparats ist von geringerer Wichtigkeit als das Verhalten der nachher beschriebenen Krystallisationen, denn bei der Abscheidung aus verdunstender methylalkoholisch-wäßriger Salzsäure enthalten die Krystallisationen öfters kuglige Gebilde von größerer Löslichkeit.

Digitized by Google

Dasselbe ist nicht nur in 3prozentiger Salzsäure unlöslich, sondern auch in $^1/_2$prozentiger Salzsäure in der Kälte fast unlöslich. Beim Erwärmen löst es sich in dieser Säure leicht und bleibt nach dem Erkalten gelöst; in heißer 3prozentiger Säure ist es beim Erwärmen ziemlich leicht löslich, beim Erkalten krystallisiert es in graubraunen spindelförmigen Blättchen.

Das ebenso mit Alkohol behandelte Myrtillidinchlorid war in 3prozentiger Salzsäure in der Kälte auch unlöslich, aber in $^1/_2$prozentiger sehr leicht löslich. Dieses mit Alkohol behandelte Präparat ändert sich aber an der Luft; es wird nämlich wieder in 3prozentiger Salzsäure beträchtlich löslich.

Nach dem Waschen mit Alkohol wurde das Petunidinchlorid in $^1/_2$prozentiger Salzsäure in der Hitze gelöst und mit dem gleichen Volumen starker Salzsäure in spitzen, rhombischen Blättchen abgeschieden; diese Krystallisation ist in $^1/_2$prozentiger Salzsäure leicht löslich, in 3prozentiger Salzsäure in der Kälte unlöslich (während analoges Myrtillidin in 3prozentiger Säure beträchtlich löslich ist). Ebenso verhält sich das aus Petunin durch Spaltung mit alkoholischer Salzsäure und Versetzen mit wäßriger Salzsäure gewonnene Präparat.

Diese verwickelten Löslichkeitsverhältniss werden in der folgenden Tabelle übersichtlich zusammengestellt.

Bezeichnung des Präparates	Petunidin		Myrtillidin	
	in 0,5 prozentiger Salzsäure	in 3 prozentiger Salzsäure	in 0,5 prozentiger Salzsäure	in 3 prozentiger Salzsäure
mit Alkohol gewaschen	*unlöslich*	unlöslich	*leicht löslich*	unlöslich
dasselbe, nach Stehen an der Luft	ebenso		leicht löslich	beträchtlich löslich
aus Salzsäure krystallisiert	leicht löslich	*unlöslich*	leicht löslich	beträchtlich löslich
aus Methylalkohol und Salzsäure krystallisiert	leicht löslich	beträchtlich löslich	leicht löslich	ziemlich leicht löslich

Digitized by Google

In den übrigen Eigenschaften ist Petunidin dem Myrtillidin sehr ähnlich; es ist in Alkohol sehr leicht löslich, die Lösung gibt mit Eisenchlorid intensiv blaue Reaktion. Mit Pikrinsäure gibt Petunidin in 0,01prozentiger Salzsäure eine amorphe Fällung, die sich beim Erwärmen in kuglige Aggregate violett erscheinender kleiner Nadeln verwandelt. Beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen zeigt Petunidinchlorid bis 350° nur Dunkelfärbung, die übrigens schon beim Trocknen im Toluolbad eintritt.

Das aus Salzsäure krystallisierte Petunidinchlorid enthält (wie Myrtillidin) 2 Mol. Wasser, das zum größten Teil im Exsiccator abgegeben wird.

0,2659 g verloren im Exsiccator 0,0235 g und im Vakuum bei 105° 0,0023 g.

Ber. für $C_{16}H_{13}O_7Cl.2H_2O$		Gef.
$2H_2O$	9,27	9,70

Hingegen zeigt das mit Alkohol, der 0,2 Proz. Chlorwasserstoff enthielt, gewaschene Petunidin nur einen (zur Hälfte im Exsiccator, zur Hälfte bei 100° eintretenden) Gewichtsverlust von 6 Proz., der einen Gehalt von $^1/_2$ Mol. Alkohol anzudeuten scheint (dafür ber. 5,85 Proz.). Das ebenso behandelte Myrtillidin erleidet schon im Exsiccator einen Gewichtsverlust von 7,5 Proz.

0,2725 g Petunidinchlorid (mit Alkohol beh.) verloren im Exsiccator 0,0076 g und bei 100° im Vakuum weitere 0,0089 g, d. i. im ganzen 6,06 Proz.

0,3440 g Myrtillidinchlorid (mit Alkohol beh.) verloren im Exsiccator 0,0259 g und bei 100° im Vakuum weitere 0,0025 g, d. i. im ganzen 8,26 Proz.

I. 0,1767 g wasserfreies Petunidinchlorid gaben 0,3579 CO_2 und 0,0612 H_2O.

II. 0,0614 g gaben 0,0222 AgCl (nach Carius).

	Ber. für $C_{16}H_{13}O_7Cl$	Gef. I	Gef. II
C	54,46	55,24	—
H	3,72	3,90	—
Cl	10,07	—	8,95

Das getrocknete Petunidinchlorid ist hiernach, wenn auch nicht in dem Maße wie das Glucosidsalz, zu arm

Digitized by Google

an Chlorwasserstoff, etwa so wie Myrtillidin[1]); die Zusammensetzung ergibt sich genauer bei Umrechnung auf die chlorwasserstofffreie Verbindung.

	Ber. für $C_{16}H_{12}O_7$	Gef.
C	60,74	60,84
H	3,83	4,02

Entmethylierung.

Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure unter Zusatz von Phenol verliert Petunidin eine Methylgruppe; das Hydrojodid des Delphinidins krystallisiert im Apparat der Zeisel-Bestimmung schön aus.

0,1580 g lufttr. Substanz gaben 0,0968 AgJ.

	Ber. für $C_{16}H_{13}O_7Cl.2H_2O$	Gef.
OCH_3	7,99	8,09

Die in Chlorid umgewandelte entmethylierte Verbindung krystallisierten wir um aus einem Gemisch von Alkohol und 7prozentiger Salzsäure und fällten sie nochmals aus 3prozentiger Salzsäure mit stärkerer Säure. Die Trocknung ergab (übereinstimmend mit einem ebenso behandelten Vergleichspräparat von entmethyliertem Oenidin) den Gehalt von 2 Molen Wasser, die zum großen Teil im Exsiccator abgegeben wurden.[2])

0,3105 g lufttrockne Subst. verloren im Exsiccator 0,0256 und bei 100° im Vakuum 0,0032 g.

	Ber. für $C_{15}H_{11}O_7Cl.2H_2O$	Gef.
$2H_2O$	9,62	9,28

I. 0,1670 g (wasserfrei) gaben 0,3272 CO_2 und 0,0503 H_2O.
II. 0,1138 g gaben 0,0458 AgCl.

	Ber. für $C_{15}H_{11}O_7Cl$	Gef. I	Gef. II
C	53,17	53,43	—
H	3,28	3,37	—
Cl	10,48	—	9,96

Das Chlorid krystallisierte in Prismen, deren Farbe in der Durchsicht rötlich braun war. Alle Merkmale,

[1]) Siehe diese Annalen **408**, 119 (1914/15).

[2]) Vergleiche dazu die ausführlichen Angaben von Willstätter und Weil in der XV. Abhandlung.

Digitized by Google

die Farbe der sauren und alkoholischen Lösung, die bedeutende Löslichkeit in verdünnter Salzsäure und die Unlöslichkeit in 7prozentiger Schwefelsäure erwiesen beim Vergleich mit Präparaten verschiedener Herkunft (aus Delphinin, Violanin und Oenin) die Identität mit Delphinidin.

Spaltung des Petunidins durch Alkali.

Wir trugen den Farbstoff (2,5 g) bei 110—115° in konzentrierte Kalilauge (50 g KOH, 25 g Wasser) ein und erhitzten 5 Minuten lang auf 140°. Die ätherische Lösung der Spaltungsprodukte wurde öfters mit wenig Natriumbicarbonat gewaschen; sie hinterließ beim Abdampfen unreines Phloroglucin (0,34 g). Die Methylbestimmung, für die es in rohem Zustand angewandt wurde, gab ein negatives Resultat. Ein Teil der Ausbeute wurde aus Wasser umkrystallisiert, wobei ziemlich viel schwer lösliches Harz abgetrennt werden mußte. Wir erhielten das Phloroglucin rein, in zugespitzten Prismen, die 21,8 Proz. Krystallwasser enthielten (ber. 22,2 Proz. für $C_6H_6O_3.2H_2O$).

Die Natriumbicarbonatlösung war dunkelgefärbt und lieferte beim Ansäuern und Ausäthern eine sirupöse Säure (0,35 g, bei 100° im Vakuum zur Konstanz getrocknet), ein Zwischenprodukt des Abbaus zur Gallussäure. Diese Substanz enthielt zufolge der Bestimmung nach Zeisel, wofür sie ohne Reinigung diente, 8,1 Proz. Methoxyl, während Gallussäuremethyläther 16,9 Proz. OCH_3 enthält.

Digitized by Google

XVIII. Über die Mohnfarbstoffe, I;

von *R. Willstätter* und *Friedrich Weil.*

Einleitung.

Die verschiedenen Arten und Varietäten des Mohnes bringen eine größere Mannigfaltigkeit von Anthocyanen hervor als die meisten anderen Pflanzengattungen. Man erkennt aus Vorversuchen, wie folgende Zusammenstellung zeigt, daß außer rotem Anthocyan, das cyaninähnlich und doch von Cyanin verschieden ist, scharlachrote und orangerote Anthocyane vorkommen, die wahrscheinlich der Pelargonidinreihe angehören, sich aber vom Pelargonin deutlich unterscheiden, und endlich, daß ein im Zellsaft gelöster, rein und intensiv gelber Blütenfarbstoff von Glucosidnatur auftritt, der den Anthocyanen im wesentlichen analog ist.

	Pap. Rhoeas fl. pl. (purpurscharlach)	Pap. Rhoeas (gem. Klatschrose)	Pap. orientale (zinnoberrot)	Pap. alpinum (gelb)
Farbe der sauren Lösung	cyaninähnlich, aber blaustichiger	pelargoninähnlich	pelargoninähnlich, aber gelber, ohne d. blaue Tingieren d. Pelargonins	rein gelb
Reaktion mit Soda	violett	rotviolett	violettrot	intensiv gelb
Reaktion mit Natronlauge	blau	violett	violettrot	intensiv gelb
Reakt. mit $FeCl_3$ in Alkohol	blau	keine Reaktion	keine Reaktion	keine Reaktion

Da sich hier Aussicht bot, die Zahl der Grundformen dieser Farbstoffklasse um einige interessante Glieder zu vermehren, haben wir die Untersuchung der Blütenfarbstoffe verschiedener Mohnarten in Angriff genommen.

Digitized by Google

Die Zeitverhältnisse zwangen uns, eine Unterbrechung [1]) der begonnenen Arbeit eintreten zu lassen, und wir müssen uns darauf beschränken, ein einziges der Papaveranthocyane genauer zu beschreiben, obwohl sich gerade bei diesem nicht die Hoffnung erfüllt hat, daß ihm ein noch unbekanntes Anthocyanidin zugrunde liegt.

Unsere Arbeit behandelt den Blütenfarbstoff der Klatschrose (Papaver Rhoeas L.), und zwar einer Gartenform mit gefüllten purpurfarbigen Blüten, die ein ausgezeichnetes, farbstoffreiches Material für die Untersuchung boten. In der Abhandlung von Willstätter und Burdick über die Asternfarbstoffe ist der Fall geschildert worden, daß sich ein Rohprodukt, dessen Farbreaktionen von den Merkmalen der bekannten Anthocyangruppen abweichen und dadurch irre zu führen drohen, aus Glucosiden verschiedener Anthocyanidine zusammensetzt. Auch der Farbstoff der gefüllten Klatschrose erwies sich als ein Gemisch der Diglucoside zweier Anthocyanidine. Der Hauptbestandteil, der von uns eingehender untersucht wurde, ist ein Cyanidinderivat; er soll in Übereinstimmung mit der für die Farbstoffe der Kirsche und der Schlehe (vgl. Abh. XIV.) gebrauchten Nomenklatur als „Mekocyanin" (von *μήκων*, Mohn) bezeichnet werden. Der Begleiter ist ein Anthocyan von blaustichigerer Farbe, ähnlich den Glucosiden des Delphinidins. Er unterscheidet sich aber von den Delphinidinderivaten durch seine geringere Beständigkeit gegen Mineralsäure in der Wärme; es ist infolge dieser Zersetzlichkeit noch nicht möglich gewesen, das zugrunde liegende Anthocyanidin rein zu erhalten. Wir beschränken uns im folgenden darauf, die Abtrennung des in geringerer Menge vorkommenden blaustichigen Anthocyans zu erwähnen und verschieben seine Beschreibung, bis sie vollständig zusammen mit der des zugehörigen zuckerfreien Farbstoffs gegeben werden kann.

[1]) Die Untersuchung, die durch die militärische Einberufung meines Mitarbeiters unterbrochen wurde, soll später fortgesetzt werden.

Digitized by Google

Die Gewinnung des Mekocyanins wurde genau ausgearbeitet, weil sie von Interesse ist als ein Beispiel der Trennung von zwei ähnlichen diglucosidischen Farbstoffen und als ein Fall der Isolierung eines ungewöhnlich leicht löslichen Anthocyans. Das Mekocyanin ist im Gegensatz zum schwer löslichen Cyanin auch in reinem Zustand in Säure beliebiger Konzentration sehr leicht löslich; auch sein Pikrat ist leicht löslich. Nur das Ferrocyanat, das außer dem Chlorid krystallisiert erhalten wurde, ist mäßig löslich.

Die Reinigung des Mekocyanins beruht darauf, daß es durch seine größere Löslichkeit in Alkohol von dem blaueren Anthocyan befreit und daß es auf eigentümliche Weise aus alkoholischer Lösung in einer schwammartigen mikrokrystallinen Form ausgeschieden wird; die Reinigung wird durch fraktionierte Fällung mit Eisessig aus salzsaurer Lösung vervollständigt.

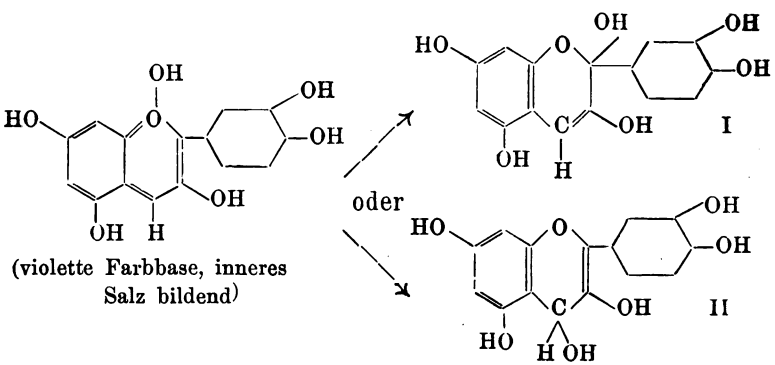
Das Mekocyanin ist dem aus der Beerenhaut der Schlehe isolierten Prunicyanin (vgl. Abh. XIV) sehr ähnlich, welches eine Rhamnose-Glucoseverbindung des Cyanidins ist und wahrscheinlich, vom Rhamnosegehalt abgesehen, dem Mekocyanin ganz entspricht. Vom Cyanin ist das Mekocyanin durch seine große Löslichkeit, durch die violette Farbe der sodaalkalischen Lösung und deutlich auch durch sein Verhalten bei der Spaltungverschieden. Bei der Einwirkung von Säure erfolgt der Verlust eines Moleküls Glucose viel geschwinder als die Abtrennung des zweiten Moleküls. Eine solche Beobachtung ist bei der Hydrolyse des Cyanins nicht gemacht worden, was natürlich nicht ausschließt, daß doch unter besonderen Bedingungen die partielle Verseifung noch gelingen kann, die sich nach dem Vorbild des Mekocyanins auch beim Pelargonin hat ausführen lassen. (Vgl. Bildung von Pelargonenin in Abh. XI.) Aus Mekocyanin entsteht bei der gelinden Hydrolyse ein Monoglucosid, das mit dem von Willstätter und Bolton aus den Chrysanthemen gewonnenen Anthocyan (Abh. XII) identisch ist.

Digitized by Google

Bemerkungen über die Isomerisation der Anthocyane und Anthocyanidine zu Pseudobasen.

Mit Ausnahme von Delphinin zeigen alle bisher untersuchten Anthocyane und die Anthocyanidine die Eigenschaft, sich in wäßriger oder alkoholischer Lösung der Farbbasen oder ihrer mit Säuren gebildeten Salze zu entfärben; auf Zusatz von Säuren werden in umgekehrter Reaktion aus den farblosen Formen die Farbsalze zurückgebildet.

Diese Erscheinung, die des öfteren mit Unrecht als eine Reduktion der Anthocyane angesprochen worden ist, wurde in den früheren Arbeiten dieser Reihe als Isomerisation der Oxoniumbasen, die in der wäßrigen Lösung der Oxoniumsalze durch hydrolytische Dissoziation gebildet werden, zu den entsprechenden Pseudobasen oder Carbinolen erklärt, also durch Wanderung des basischen Hydroxyls vom Sauerstoff an Kohlenstoff. Für das Beispiel des Cyanidins ist der Vorgang nach einer der beiden folgenden Formeln zu deuten[1]), von denen wir die erste für die wahrscheinlichere halten:



(violette Farbbase, inneres Salz bildend)

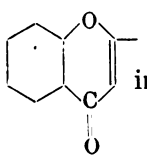
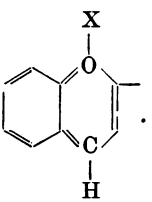
Eine andere Ansicht über diese Erscheinung hat vor kurzem M. Tswett[2]) in einer Abhandlung „Zur Kenntnis

[1]) Diese Annalen **408**, 21 (1914/15); R. Willstätter, Ber. d. d. chem. Ges. **47**, 2867 (1914).

[2]) Ber. d. d. bot. Ges. **32**, 61 (1914); Chem. Centralblatt **1914**, II 334.

Digitized by Google

des vegatibilischen Chamaeleons" ausgesprochen. Tswett macht für diese Reaktion die Carbonylgruppe des Pyronkerns verantwortlich und nimmt an, daß sie auf Addition von Wasser oder Alkohol an die doppelte Bindung C=O beruhe. Dieser Deutung steht entgegen, daß in den Anthocyanen die Carbonylgruppe der Flavone, wie nachgewiesen worden ist, gar nicht existiert. Die verhältnismäßig große Basizität der Anthocyane und der zugehörigen zuckerfreien Farbstoffe beruht gerade auf der Umformung der

Gruppe  in die chinoide Oxoniumgruppe  .

Übrigens kann man leicht zeigen, daß sich gleich diesen Oxoniumverbindungen auch solche Farbstoffe, welche eine chinoide Ammoniumgruppe, aber keinesfalls eine Carbonylgruppe enthalten, schon in sehr verdünnter wäßriger oder alkoholischer Lösung ihrer Chloride unter Bildung der Carbinole entfärben. Diese Erscheinung ist nach den grundlegenden Arbeiten von A. Hantzsch und M. Kalb[1]) sowie von A. Hantzsch und G. Osswald[2]) „Über Pseudoammoniumbasen" wohl verständlich. Als Beispiel dient uns Fuchsin oder ein anderer Triphenylmethanfarbstoff.

Über Carbinolbildung bei Triphenylmethanfarbstoffen.

Für die folgenden Versuche dient die Lösung von 0,033 g Parafuchsin in 4 Litern Wasser (d. i. 1 Mol in 40000 Litern.) Werden 10 ccm dieser Fuchsinlösung im Reagensglas gekocht, so wird die Farbe schon in einer halben Minute viel schwächer, nämlich zu ungefähr $^1/_5$

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 3109 (1899).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 278 (1900).

Digitized by Google

ihrer Intensität aufgehellt, nach 3 Minuten ist die Lösung fast farblos. Wegen der Alkalität des Glases ist es erforderlich, den Versuch im Bergkrystallreagierrohr auszuführen.

Wenn man die erkaltete Lösung mit einem Tropfen 2prozentiger Salzsäure versetzt, so kehrt die Fuchsinfarbe allmählich zurück, vollständig in etwa 10 Minuten. In der Wärme oder in alkoholischer Lösung erfolgt die Rückverwandlung in Farbsalz sehr rasch. Auch Kohlensäure ist imstande, den Farbstoff zurückzubilden, was auch bei den Blumenfarbstoffen der Fall ist. Die durch Kochen entfärbte Fuchsinlösung wird daher beim Stehen an der Luft allmählich wieder rot, aber nicht beim Aufbewahren im zugeschmolzenen Reagierrohr.

Die entfärbte Flüssigkeit zeigt immer eine leichte Trübung. Diese rührt wahrscheinlich von ausgeschiedenem Rosanilin her. Wird die Flüssigkeit nämlich ausgeäthert und der Äther mit angesäuertem Wasser unterschichtet, so geht die Fuchsinfarbe in die wäßrige Schicht über.

In der Kälte haben wir Entfärbung der wäßrigen Parafuchsinlösung nicht beobachtet, auch wenn sie an der Pumpe entgast worden war. Nur wenn die Farbstofflösung mit Äther überschichtet wird, tritt nach einer Anzahl von Tagen schon in der Kälte Entfärbung ein. In diesem Fall ist aber nicht Rosanilin in Äther enthalten.

Die Bildung der Pseudobase erfolgt beim Brillantgrün in der nämlichen Weise.

Experimenteller Teil.

Roter Mohn.

Unsere Sorte von Papaver Rhoeas, die in ihrem Anthocyan von der gemeinen Klatschrose verschieden ist, zogen wir aus Samen von Haage & Schmidt in Erfurt (Ranunkelmohn fl. pl., „scharlach“). Mit den großen gefüllten, dunkelroten Blüten gewährte das Versuchsfeld

Digitized by Google

des Kaiser Wilhelm-Instituts den ganzen Juli hindurch einen prächtigen Anblick. Waren an einem Tage die Blüten geerntet, so bot sich am folgenden Morgen unseren Augen wieder die volle leuchtend rote Fläche neu erschlossener Blumen dar. Etwa 100 kg der Blütenblätter sind gesammelt worden, nur ein Teil davon wurde in unserer Untersuchung aufgebraucht.

Um das Anthocyan zu isolieren, scheint es notwendig zu sein, die Blüte frisch zu verarbeiten; sie läßt sich nicht gut trocknen. Es gelang daher auch nicht, aus der Handelsware von Flores Rhoeados, obwohl sie schön aussieht und farbstoffreich ist, einen reinen Blütenfarbstoff zu gewinnen.

Das Sammeln der Mohnblumen geschah so, daß die Blütenblätter ohne die Staubgefäße gepflückt wurden. Die Blüte wies am Grunde eine dunkelblaue Zone auf, die von wechselnder Größe war, bei jungen Blüten ausgedehnter als bei älteren; dieser wahrscheinlich mehr alkalische Teil der Blüte wurde nicht beseitigt, da Proben desselben beim Ausziehen mit alkoholischer Salzsäure eine mit dem Extrakte des Blütenrandes optisch identische Anthocyanlösung lieferten. Die gepflückten Blumenblätter darf man auch nicht kurze Zeit in Haufen sich selbst überlassen, da sie sich rasch erhitzen und leiden. Wir haben sie portionenweise zwischen weitmaschigen Sieben geschüttelt, um sie von anhaftenden Staubgefäßen vollends zu befreien. Dann wurden je 3,5 bis 4 kg der Blumenblätter in 10 Liter Eisessig eingelegt; sie gaben einen haltbaren tiefroten Extrakt.

Die Blumenblätter einer einzelnen Blüte wogen frisch etwa 1,2 g; ihr Trockengewicht betrug 13,5 Proz. und ihr Gehalt an Farbstoff 18 Proz. der trocknen Substanz.

Gewinnung des Mekocyanins.

Die Isolierung des Mekocyanins, die wir mit reichlichem Material genau ausgearbeitet haben, besteht hauptsächlich in folgenden Operationen:

Digitized by Google

1. Fällung aus wäßriger Salzsäure durch Alkohol; schleimige Begleitstoffe wurden so abgetrennt.
2. Auflösen in Äthylalkohol; dadurch erzielt man die Trennung von dem blaueren Farbstoff und von anorganischen Salzen.
3. Umscheiden aus Alkohol zur Befreiung von leichter löslichen, weniger reinen Anteilen.
4. Fraktionierte Fällung aus wäßriger (salzsäurehaltiger) Lösung durch Eisessig.

Den Eisessigextrakt saugten wir auf der Nutsche von den Blumenblättern ab. Da deren schwammige Masse viel Flüssigkeit zurückhielt, waren für je 10 Liter angewandten Eisessigs zum Nachwaschen noch 2—3 Liter Eisessig, je nach der Dauer des Saugens, erforderlich, um 10 Liter Filtrat zu erzielen. Wir verarbeiteten auf einmal 20 Liter der Farbstofflösung (entsprechend 7 bis 8 kg frischer, d. i. 1 kg trockner Blüten) und fällten sie in großen Steinzeugtöpfen nach Zusatz von 200 ccm 10prozentiger methylalkoholischer Salzsäure mit 40 Liter Äther. Am folgenden Tage ließ sich durch den Tubus des Dekantiertopfes die klar gewordene, nur mehr hellrote Mutterlauge von der ausgeschiedenen zähen Masse abgießen. Sie wurde mit Eisessig (500 ccm in jedem Dekantiertopf) überschichtet und damit stehen gelassen. Ein Teil ging in Lösung, der größere Teil erhärtete bei häufigem Verreiben mit der Flüssigkeit und war nach dem Abgießen des Eisessigs und Anrühren mit Äther fest und bröckelig. Auch die entstandene essigsaure Lösung lieferte mit Äther eine gleichartige feste Fällung. Durch Absaugen und Waschen mit Äther gewannen wir 150 g der in exsiccatortrocknem Zustand nicht mehr hygroskopischen, schön roten Masse. Sollte der Farbstoff in wäßriger Lösung weiterverarbeitet werden, so war diese Behandlung mit Eisessig unnötig und man brauchte ihn nur mit Äther zu waschen.

Eine solche Rohfällung, die den Farbstoff aus 1 kg trockner Blüten enthielt, wurde in 650 ccm Wasser auf-

Digitized by Google

gelöst und mit 2 Liter absolutem Alkohol versetzt. Dabei schieden sich in Form eines voluminösen schleimig-flockigen Niederschlages in Alkohol unlösliche hochmolekulare Begleitstoffe zusammen mit anorganischen Salzen ab. Die von der Fällung erfüllte Flüssigkeit versetzten wir unter Umrühren mit zwei Handvoll Talk und saugten sie durch ein mit Talk überschichtetes Koliertuch ab. Der mit einem halben Liter angesäuertem absoluten Alkohol nachgewaschene Rückstand enthielt nur wenig mitgerissenen Farbstoff, und zwar nur von der blauen Komponente.

Das Filtrat lieferte beim Versetzen mit 500 ccm 10prozentiger alkoholischer Chlorwasserstoffsäure und mit dem dreifachen Volumen Äther eine dickflüssige Ausscheidung des gesamten Farbstoffs, wovon man die Mutterlauge dekantierte. Es gelang nun, das alkohollösliche Mekocyanin von dem in Alkohol unlöslichen blaueren Anthocyan zu trennen, indem wir das sirupöse Gemisch zweimal mit je 1 Liter absolutem Alkohol, der 3 Proz. Chlorwasserstoff enthielt, auszogen. Bei der ersten Behandlung erhärtete der Rückstand; er betrug nach der Wiederholung noch 38 g und enthielt viel organisches Salz (hauptsächlich Kaliumchlorid), viel blauen Farbstoff und wenig Mekocyanin. Diese Trennung auf Grund der verschiedenen Löslichkeit in Alkohol hatte zur Voraussetzung, daß die Rohfällung noch viel Wasser enthielt; war sie zu trocken, so ging das nach der Abtrennung der schleimigen Beimischungen schon in Alkohol schwer löslich gewordene Mekocyanin zu träge in Lösung.

Die vereinigten zwei alkoholischen Lösungen wurden mit 3 Volumen Äther gefällt und die voluminösen, schwer filtrierbaren roten Flocken zuerst auf großen Filtern ohne Saugen filtriert, dann auf der Nutsche trocken gesaugt und mit Äther gewaschen.

Nachdem die beiden ersten Reinigungsoperationen das Mekocyanin von den in Alkohol schwer löslichen Begleitstoffen befreit haben, werden die in Alkohol leicht

Digitized by Google

löslichen Beimischungen und die letzten Anteile aschehaltiger Stoffe durch eine weitere Behandlung mit Alkohol beseitigt, die auf dem eigentümlichen Verhalten des nicht mehr sehr unreinen Mekocyaninchlorides gegen Alkohol beruht. Beim Stehen mit einer mäßigen Menge Alkohol, die zum Lösen nicht hinreicht, verwandelt es sich, indem die Substanz zum Teil in Lösung geht und zu gleicher Zeit sich zum Teil wieder abscheidet, in eine voluminöse schwammartige Masse, die nun in Alkohol noch schwerer löslich ist.

Das durch Fällen aus Alkohol mit Äther gewonnene Produkt unterwarfen wir dieser Behandlung, indem wir es in feuchtem Zustand mit 2 Liter 3prozentiger äthylalkoholischer Salzsäure versetzten und 2 Tage stehen ließen. Dabei entstand die schwammartige Abscheidung, welche die ganze Flüssigkeit erfüllte, während der Bodenkörper in ihr verschwand. Die abgesaugte und mit 200 ccm Alkohol an der Pumpe gewaschene Masse verlor im Exsiccator fast $^4/_5$ ihres Gewichtes Alkohol; sie gab beim Trocknen 26 g eines harten Aggregates von dunkelroten Klümpchen. Die alkoholische Mutterlauge wurde mit Äther gefällt und der Niederschlag in derselben Weise wieder mit $^1/_2$ Liter angesäuertem Alkohol behandelt; wir erhielten nochmals schwammartiges Produkt, so rein wie das erste, getrocknet 12 g.

In diesem Zustand lieferte Mekocyanin beim Spalten einer Probe mit siedender 20prozentigen Salzsäure Cyanidin, das noch erheblich verunreinigt war. Die Reinigung des Anthocyans wurde nun durch fraktionierte Fällung mit Eisessig aus salzsäurehaltiger wäßriger Lösung vervollständigt; die erste und die letzte Fraktion waren noch etwas unrein, die mittlere rein. Es scheint, daß bei dieser Operation auch acetolytische Einwirkung auf die noch anhaftenden hochmolekularen, kolloidalen Begleitstoffe des Mekocyanins eine Rolle spielt.

Von der beschriebenen schwammartigen Masse wurden 120 g noch feucht (entsprechend 26 g trockner

Digitized by Google

Substanz) in 90 ccm 0,3prozentiger Salzsäure gelöst und allmählich mit 1300 ccm Eisessig vermischt. Der allmählich entstehende Niederschlag erfüllt anfangs in Form feiner Flocken die Flüssigkeit und ballt sich erst beim Stehen zu mikroskopischen Kügelchen zusammen, die zu Boden sinken; sie lassen sich gut auf gehärtetem Filtrierpapier absaugen (13 g).

Das Filtrat bleibt auf weiteren Zusatz von Eisessig klar; wir mußten viel zufügen, z. B. 4,5 Liter, damit beim Stehen über Nacht eine reichliche zweite Abscheidung erfolgte. Sie betrug 5,2 g und bestand in großen, kugligkantigen granatähnlichen Körnern, die unter dem Mikroskop ein homogenes Bild boten und die beim Trocknen ein bronzebraunes bis rotbraunes Pulver bildeten.

Die Eisessiglösung lieferte schließlich beim Fällen mit Äther noch 4 g flockigen Niederschlag, der für die Untersuchung des Anthocyanidins rein genug war, während die schöne Mittelfraktion zur Beschreibung des Anthocyans diente.

Beschreibung und Analyse.

Das Mekocyaninchlorid bildet bei der langsamen Abscheidung aus seiner verdünnt-salzsauren Lösung durch Eisessig stets die beschriebenen dunkelroten Krystallkörner, deren Begrenzung rhombendodekaederähnlich ist; als feines Pulver hat es hellere, leuchtend rote Farbe.

Einer ähnlichen Form begegnet man bei der langsamen Abscheidung aus chlorwasserstoffhaltiger alkoholischer Lösung im Ätherexsiccator; die Wand der Schale bekleidet sich mit einer harten und spröden krystallinischen Kruste, die aus aneinandergewachsenen kugligen und warzenförmigen Gebilden von schön roter Farbe besteht.

Eine eigenartige andere Krystallisation des Mekocyaninchlorides beobachteten wir unter ganz bestimmten Bedingungen beim Fällen der salzsauren Lösung mit Aceton. Nimmt man den Farbstoff in so wenig 0,3pro-

Digitized by Google

zentiger Salzsäure auf, daß eine sirupöse Lösung entsteht, und tropft man nur so viel Aceton zu, daß noch keine Fällung bewirkt wird, so beginnt beim Rühren mit dem Glasstab nach einer viertel oder halben Minute eine Ausscheidung, die nach einigen Augenblicken die Flüssigkeit zum Erstarren bringt. Unter dem Mikroskop findet man lange, haarartige Formen und man beobachtet, daß anfangs amorph ausgefallene Klümpchen sich allmählich in Haarbüschel umwandeln. Beim Verdampfen des Acetons zerfließen diese Gebilde. Eine Probe des über das schöne Ferrocyanat gereinigten Mekocyaninchlorides lieferte schärfer ausgebildete Nädelchen. Der Versuch wurde beispielsweise mit 0,2 g Substanz, in 0,35 ccm Salzsäure gelöst, und mit 2,1 ccm Aceton ausgeführt.

Die Analysen sind mit der durch Eisessig abgeschiedenen Substanz ausgeführt worden; da das krystallwasserhaltige Chlorid beim Trocknen ein wenig Salzsäure verloren hat, fallen entsprechend dem zu niedrigen Chlorgehalt die Werte für Kohlenstoff etwas zu hoch aus.

1,3406 g (lufttrocken) verloren im Exsiccator 0,0698 g.
0,6226 g (exsiccatortr.) verloren im Vakuum bei 105° 0,0149 g.

Ber. für $C_{27}H_{31}O_{16}Cl.3H_2O$		Gef. (bei gew. Temp.)
$2H_2O$	5,14	5,21
Ber. für $C_{27}H_{31}O_{16}Cl.H_2O$		Gef. (bei 105°)
H_2O	2,71	2,39

I. 0,1991 g gaben 0,3708 CO_2 und 0,0882 H_2O.
II. 0,1626 g „ 0,3018 CO_2 „ 0,0718 H_2O.
III. 0,2090 g „ 0,0408 AgCl.

	Ber. für $C_{27}H_{31}O_{16}Cl$	Gef. I	Gef. II	Gef. III
C	50,10	50,79	50,62	—
H	4,83	4,86	4,89	—
Cl	5,48	—	—	4,83

Mekocyaninchlorid ist in Wasser sehr leicht löslich, seine verdünnte Lösung entfärbt sich durch Isomerisation. In Salzsäure beliebiger Konzentration (von 0,01, 1, 10 Proz. und noch viel höherem Chlorwasserstoffgehalt) ist der Farbstoff spielend löslich und er fällt auch beim Stehen

Digitized by Google

nicht aus, ehe seine hydrolytische Spaltung erfolgt ist. Diese Löslichkeit ist für das Mekocyanin kennzeichnend und unterscheidet es besonders vom Cyanin und von anderen Cyanidinglucosiden; nur Prunicyanin ist ähnlich löslich.

In den Alkoholen ist das Salz schwer löslich, in Methyl- etwas leichter als in Äthylalkohol. Wird eine kleine Probe des Pulvers von Mekocyaninchlorid mit Äthyl- oder Methylalkohol, der nur wenig Chlorwasserstoff enthält, angerührt, so löst es sich, um als voluminöse schwammartige Masse wieder auszufallen, die krystallinisch zu sein scheint. Sie besteht aus lappenförmigen, geschichteten Gebilden, die oft erkennbar mikrokrystallinisch sind. Zunächst ist diese Masse gegen Feuchtigkeit empfindlich; eine Probe nimmt auf dem Objektträger rasch unscharfe Konturen an, aber nach dem Absaugen und Waschen ist die Substanz nur noch wenig, nach dem Trocknen nicht mehr hygroskopisch. Wenn das schwammartige Gebilde mit Äther stehen gelassen und der Äther wiederholt erneuert wird, so verliert es seine schwammartige Beschaffenheit und gewinnt ein besser krystallinisches Aussehen.

In Aceton ist Mekocyaninchlorid unlöslich; dasselbe gilt für die anderen Glucoside des Cyanidins und für Cyanidinchlorid selbst. Sie sind aber alle sehr gut löslich in Mischungen von Aceton mit Wasser oder verdünnter Salzsäure. Das Lösungsmittel eignet sich besonders für die Krystallisation dieser Oxoniumsalze, die beim Verdunsten des Acetons z. B. in einer Glocke über Wasser erfolgt, — rascher und infolgedessen für die Glucoside schonender als beim Verdunsten von Alkohol aus wäßrig-alkoholischer Salzsäure.

In der Farbe der sauren und der alkoholischen Lösungen stimmt Mekocyanin mit Cyanin überein; die salzsaure Lösung schlägt aber mit Soda nicht in Blau um wie bei Cyanin, sondern in Violett, und zwar in ein Blauviolett, während Keracyanin ein rötliches Violett

Digitized by Google

liefert. Mit Natronlauge gibt auch Mekocyanin eine kornblumenblaue Lösung; gegen Eisenchlorid verhält es sich gleich dem Cyanin.

Ferrocyanat. Mekocyanin bildet ein krystallisierendes Ferrocyanat, das charakteristisch ist. 2 g des reinen Chlorides werden in 20 ccm 0,3prozentiger Salzsäure

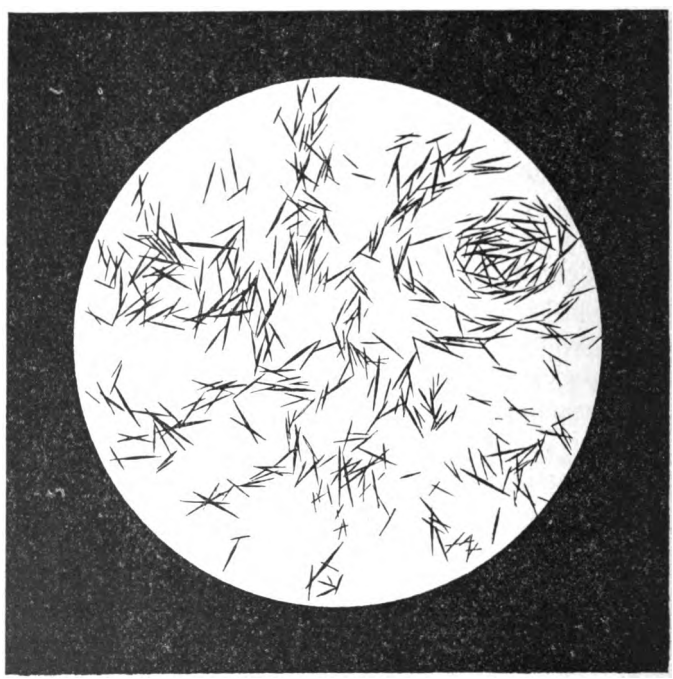


Fig. 1.

gelöst und zur erhitzten Lösung 2 g feinst gepulvertes gelbes Blutlaugensalz auf einmal zugefügt. Nach $^3/_4$ Stunden ist die Flüssigkeit gallertig erstarrt. In der amorphen Masse bilden sich allmählich Einbettungen mikroskopischer Nadeln und über Nacht, manchmal auch früher (Umrühren mit dem Glasstab fördert die Krystallisation), verwandelt sich die ganze Gallerte in einen Krystallbrei feiner Nädelchen (Fig. 1). Das Magma ist rotbraun,

Digitized by Google

nach dem Absaugen bildet das Ferrocyanat eine fast schwarze spröde Masse von grünem Metallglanz (0,9 g); es ist in Wasser ziemlich löslich, in Alkohol nur mäßig. Aus der Mutterlauge erhält man beim Einengen schwierig eine zweite Krystallisation.

Bei der Umwandlung des komplexen Salzes in Chlorid erhält man dieses leicht aschehaltig. Am besten wird die Überführung mittels Pikrinsäure in alkoholischer Lösung ausgeführt. Die fein zerriebene Substanz (0,9 g) wird mit 50 ccm gesättigter alkoholischer Pikrinsäurelösung aufgekocht und heiß von dem körnigen, hellen Pulver der Ferrocyanwasserstoffsäure abgesaugt. Zum Filtrat fügt man 12prozentige alkoholische Salzsäure (5 ccm) und das zehnfache Volumen Äther und wäscht mit Äther die Pikrinsäure vollständig weg. Das erhaltene Chlorid (0,5 g) wies wenig mineralische Beimischung auf. Zur weiteren Reinigung lösten wir es in der Wärme in Phenol und fällten es wieder aus der Lösung, die gesättigt sein muß, mit einem Vielfachen von Eisessig. Längeres Erwärmen mit Phenol und langes Stehen mit Eisessig ist gefährlich, da das Diglucosid dabei leicht angespalten wird. Der Farbstoff schied sich in Flöckchen ab, die sich bald in ein aus Kugeln bestehendes leuchtend rotes Pulver umformten.

Spaltung des Mekocyanins.

Da das Glucosid auch in stärkerer Säure leicht löslich ist, so läßt sich seine Spaltung in verhältnismäßig konzentrierter Lösung ausführen; für 1 g genügen 25 bis 40 ccm 20prozentiger Salzsäure, die Hydrolyse wird darin durch 2 bis $2^1/_2$ Minuten langes Kochen vollendet. Die Flüssigkeit schäumt anfangs; gegen Ende der angegebenen Dauer beginnt das Cyanidin so vollständig auszukrystallisieren, daß für die Bestimmung die gelöst bleibenden Spuren vernachlässigt werden können.

Digitized by Google

Der abgespaltene Zucker wurde durch die Eigenschaften seines Osazons als Glucose identifiziert.

Für die Bestimmung I hat ein aus Alkohol durch Ätherdampf abgeschiedenes amorphes Produkt, für II das mit Eisessig aus wäßriger Lösung gefällte krystallinische Präparat gedient.

I. 0,2203 g (entwässert) gaben 0,1113 g Cyanidinchlorid und Glucose a) nach Sonntag und Bertrand 0,0983 g, b) durch Polarisation bestimmt 0,0967 g (50 ccm, $l = 4$, $\alpha = + 0{,}41°$).

II. 0,3725 g (entwässert) gaben 0,1927 g Cyanidinchlorid und Glucose a) nach Sonntag und Bertrand 0,1800 g, b) polarimetrisch 0,1745 g (50 ccm, $l = 4$, $\alpha = + 0{,}74°$).

	Ber. für	Gef.			
	$C_{27}H_{31}O_{16}Cl$	I		II	
$C_{15}H_{11}O_6Cl.H_2O$	52,66	50,5		51,7	
		a	b	a	b
$2C_6H_{12}O_6$	55,70	44,6	43,9	48,3	46,9

Cyanidinchlorid, $C_{15}H_{11}O_6Cl.H_2O$.

Bei der Abscheidung aus der sehr konzentrierten Lösung erhielten wir eine dunkelbronzefarbige Krystallmasse, welche aus derberen Prismen bestand als die von Willstätter und Everest beschriebenen Krystalle. Die unter dem Mikroskop hellbraunen Krystalle (Fig. 2) waren gewöhnlich keilförmig zugespitzt, mitunter tonnenförmig gerundet; es fanden sich auch Übergänge zu den länglichen rhombenförmigen Blättchen, deren besondere Wachstumsform die bekannten dünnen Cyanidinnadeln sind. Beim Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Alkohol und 7prozentiger Salzsäure (1 g Chlorid in 100 ccm heißem Alkohol gelöst und mit 200 ccm 7prozentiger Salzsäure vermischt) bildeten sich wieder Prismen oder derbe Nadeln, aus Alkohol mit kalter 20prozentiger Salzsäure Büschel von kurzen Nädelchen.

I. 0,1522 g gaben 0,2966 CO_2 und 0,0538 H_2O.

II. 0,1729 g „ 0,0698 AgCl.

III. 0,6962 g verloren im Hochvakuum bei 105° 0,0392 H_2O.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{15}H_{11}O_6Cl.H_2O$	Gef. I	II	III
C	52,86	53,15	—	—
H	3,76	3,95	—	—
Cl	10,15	—	9,99	—
H_2O	5,29	—	—	5,63

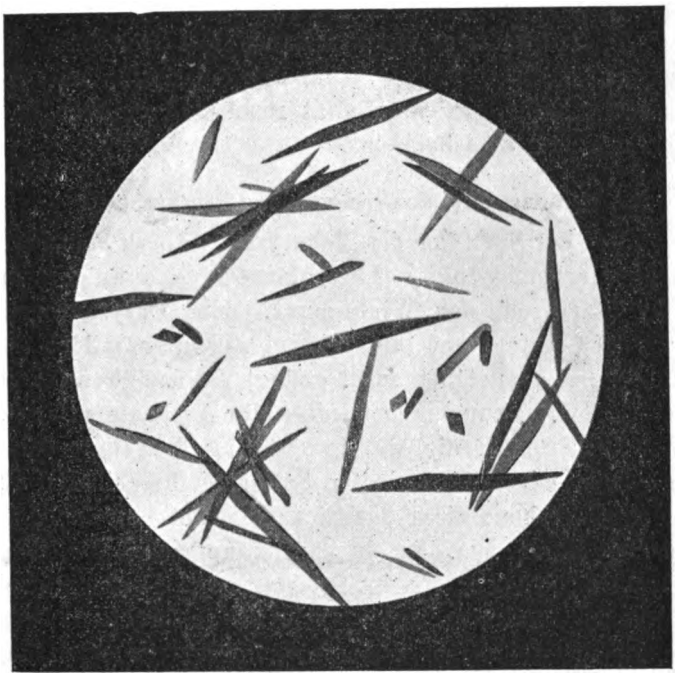


Fig. 2.

Das Anthocyanidin aus dem Mohnfarbstoff stimmt in der Farbe seiner Lösung, im Verhalten gegen Soda und gegen Eisenchlorid und in der Abscheidung der violetten Base mit dem Cyanidin bekannter Herkunft überein.

Das Farbsalz ist in 1prozentiger Salzsäure zwar in der Kälte sehr schwer, aber in der Wärme beträchtlich löslich, was zu den früheren Angaben nachzutragen ist. 7prozentige Salzsäure wird in der Kälte nicht angefärbt, beim Erhitzen viel schwächer als die verdünntere,

Digitized by Google

doch nicht unbeträchtlich. Die sauren Lösungen, namentlich in sehr verdünnter Säure, lassen den Farbstoff nur schwierig auskrystallisieren; es handelt sich bei einem solchen Oxoniumsalz nicht um einen einfachen Lösungsvorgang, sondern in den Lösungen erfolgt hydrolytische Dissoziation eines erheblichen Anteiles.

In 7prozentiger Schwefelsäure löst sich beim Erwärmen mehr Cyanidin als in der Salzsäure, beim Erkalten scheidet sich das Sulfat rasch und vollständig in schönen Nadelbüscheln aus.

Bildung des Monoglucosides Chrysanthemin.

Bei der Spaltung des Mekocyanins durch Säure tritt als Zwischenprodukt das Monoglucosid auf, welches mit dem Farbstoff der Winteraster, dem Chrysanthemin, identisch ist; wenn die Hydrolyse unter milden Bedingungen ausgeführt wird, gelingt es, das Produkt der teilweisen Spaltung in befriedigender Ausbeute zu fassen. Wir ließen z. B. die wäßrige Lösung des Diglucosides in einem mit konzentrierter Salzsäure beschickten Exsiccator stehen; die Flüssigkeit scheidet eine krystallinische Masse aus, die in der Hauptsache aus Monoglucosid besteht. Es ist leichter, das Chrysanthemin zusammen mit nur wenig Cyanidin zu erhalten, wenn man bei gewöhnlicher Temperatur konzentrierte Salzsäure nur einige Stunden oder 20prozentige Salzsäure während einiger Tage auf Mekocyanin einwirken läßt.

8 g Mekocyanin wurden in konzentrierter Salzsäure (50 ccm) gelöst; nach zwei Stunden begann die Ausscheidung einer körnig-krystallinischen Masse, nach 4 Stunden wurde mit Eisstückchen bis auf etwa 20 Proz. Chlorwasserstoffgehalt verdünnt, das Produkt abgesaugt und mit 12prozentiger Salzsäure nachgewaschen. Obwohl die Ausbeute nicht ganz die Hälfte der angewandten Substanz beträgt, ist es nicht ratsam, die saure Lösung länger stehen zu lassen; schon jetzt ist etwas Cyanidin beigemischt. Vom Ausgangsmaterial ist das neue Glu-

Digitized by Google

cosid durch seine viel geringere Löslichkeit in mäßig starker Salzsäure verschieden und vom Cyanidin durch die bedeutend größere Löslichkeit in beispielsweise 3- bis 7prozentiger Salzsäure, welche das Produkt der Hydrolyse wenigstens so lange zeigt, als es noch nicht umkrystallisiert ist. Ein weiterer Unterschied vom Mekocyanin ist die Schwerlöslichkeit des Pikrates von Chrysanthemin, das sich durch sein Krystallisationsvermögen auszeichnet.

Sehr charakteristisch erscheint schon im Reagensglasversuch die Verteilung des Monoglucosides zwischen verdünnter Salzsäure und Amylalkohol, wodurch das Produkt vom Diglucosid wie vom Cyanidin zu unterscheiden und zu trennen ist. Die Verteilung ist wie bei anderen Monoglucosiden durch die nur mäßige Löslichkeit in Amylalkohol so beeinflußt, daß eine konzentriertere Lösung in verdünnter Salzsäure nur einen kleinen Bruchteil, die verdünnte Lösung einen relativ viel größeren Teil (etwa ein Zehntel) an Amylalkohol abgibt. Andererseits ist die Verteilung von der Salzsäurekonzentration abhängig, da mit dem Ansteigen derselben die Löslichkeit des Farbstoffs in der wäßrigen Schicht zurückgeht. Aus stärkerer, z. B. 12prozentiger Salzsäure wird schon bei einmaligem Ausschütteln von einer genügenden Menge Amylalkohol die Hauptmenge des Glucosides extrahiert.

Zur Trennung von beigemengtem Cyanidin wurde das Präparat in 500 ccm 1prozentiger Salzsäure gelöst und mehrmals mit Amylalkohol gewaschen, wobei wir das Volumen der wäßrigen Schicht durch Nachfüllen von 1prozentiger Salzsäure unverändert hielten. Dann fällten wir die saure Schicht mit Eisessig (1200 ccm) und Äther (3600 ccm); nach dem Waschen mit Äther und Trocknen im Exsiccator betrug das Farbsalz 2,7 g. Es war ein stumpf-krapprotes Pulver und bestand aus krystallinischen Kugeln, die unter dem Mikroskop blau erschienen.

Digitized by Google

Um das Monoglucosid von etwas unverändertem Mekocyanin zu befreien, führten wir es schließlich in sein schönes Pikrat über. Die Substanz wurde in 30 ccm 0,1prozentiger Salzsäure aufgenommen und in der Wärme mit 3 g feingepulverter Pikrinsäure versetzt. Die Flüssigkeit erstarrte beim Abkühlen zu einem Brei, der aus kirschroten, oft sternförmig gruppierten Prismen bestand. Das Salz wurde mit gesättigter Pikrinsäurelösung gewaschen. Man erhielt aus dem Pikrate das Chlorid durch Auflösen in 0,1prozentiger methylalkoholischer Salzsäure (25 ccm) und Zufügen von stärkerer (5prozentiger) methylalkoholischer Salzsäure (50 ccm). Während eines Tages schieden sich harte Krystalldrusen ab (1,1 g); die mit Äther versetzte Mutterlauge lieferte noch 0,6 g einer Fällung, die mit Äther so lange ausgewaschen wurde, bis sie von Pikrinsäure frei war.

Das Chrysantheminchlorid läßt sich durch Versetzen einer schwach salzsauren wäßrigen Lösung mit alkoholischer Salzsäure gut umkrystallisieren; es verträgt aber weder Erwärmen noch längeres Stehen mit alkoholischer Chlorwasserstoffsäure, da es leicht Glucose verliert. Daher genügt auch zur vollständigen Hydrolyse schon 40 Sekunden langes Kochen mit 20prozentiger Salzsäure. Wir wählen die Bedingungen so, daß beim Zufügen der alkoholischen Salzsäure zur wäßrigen Lösung eine stark übersättigte Lösung entsteht, die in einer Viertelstunde den Farbstoff ausscheidet. Man gewinnt ein metallglänzendes, rötlich bronzefarbiges Produkt, das fein gepulvert bordeauxrot wird; an der Glaswand bildet es Streifen von prächtigem Goldglanz. Unter dem Mikroskop erweist es sich als Haufwerk von kleinen Prismen und von spitzen, öfters keilförmig gerundeten rhombenförmigen Blättchen.

Das Präparat stimmt mit dem Chrysanthemin in der Zusammensetzung, im Gehalt von $1^1/_2$ Molen Krystallwasser und in anderen Merkmalen überein, die in der XII. Abhandlung beschrieben sind; hervorgehoben sei die violette Reaktion mit Soda, die Schwerlöslichkeit schon in ver-

Digitized by Google

dünnter Salzsäure und die Leichtlöslichkeit in 7prozentiger Schwefelsäure.

0,1927 g (lufttr.) verloren im Exsiccator 0,0083 g (4,31 Proz.); 0,1803 g (exsiccatortr.) verloren im Vak. bei 100° 0,0026 g (1,38 Proz. der lufttr. Subst.).

	Ber. für $C_{21}H_{21}O_{11}Cl.1^1/_2H_2O$	Gef.
$1^1/_2H_2O$	5,45	5,69

0,1681 g (wasserfrei) gaben 0,3221 CO_2 und 0,0656 H_2O.

	Ber. für $C_{21}H_{21}O_{11}Cl$	Gef.
C	52,01	52,26
H	4,33	4,36

Spaltung. 0,2846 g Subst. (wasserfrei) gaben 0,2080 g Cyanidinchlorid und Glucose a) mit Fehlingscher Lösung bestimmt 0,0972 g, b) polarimetrisch 0,0967 g (50 ccm, l = 4, $\alpha_D = + 0{,}41°$).

	Ber. für $C_{21}H_{21}O_{11}Cl$	Gef.	
$C_{15}H_{11}O_6Cl.H_2O$	70,28	73,1	
		a	b
$C_6H_{12}O_6$	37,15	34,2	34,0

(Geschlossen den 7. September 1916.)

Digitized by Google

Digitized by Google

Farbige organische Molekülverbindungen;

von *Paul Pfeiffer.*

(Experimentell bearbeitet von *W. Jowleff*, *Ph. Fischer*, *P. Monti* und *H. Mully*.)

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Zürich.]

(Eingelaufen am 1. März 1916.)

In der Arbeit über die Konstitution der Chinhydrone[1]) habe ich darauf hingewiesen, daß die drei wichtigsten Gruppen farbiger organischer Molekülverbindungen: die Chinhydrone, die Kohlenwasserstoff-, Phenol- und Amin-Verbindungen der Nitrokörper und die Halochromieverbindungen der Ketone, Aldehyde und Säuren so nahe miteinander verwandt sind, daß sie sich alle unter einen einheitlichen Gesichtspunkt bringen lassen. Einen einfachen Ausdruck dieses Zusammenhangs geben uns die folgenden Konstitutionsformeln der einzelnen Additionsprodukte, die in der vorliegenden Mitteilung an Hand einer eingehenden experimentellen Untersuchung noch weiter gestützt werden sollen.

1. *Chinhydrone.*

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!CO \ldots C_6H_6 \qquad \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!CO \ldots C_6H_5OH \qquad \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!CO \ldots C_6H_5NH_2 .$$

2. *Molekülverbindungen der Nitrokörper.*

$$R{-}NO_2 \ldots C_6H_6 \qquad R{-}NO_2 \ldots C_6H_5OH \qquad R{-}NO_2 \ldots C_6H_5NH_2 .$$

3. *Halochromieverbindungen der Ketone usw.*

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!CO \ldots HX \qquad \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!CO \ldots MeX_n .$$

Wie man aus dieser Zusammenstellung ersieht, fehlten von den möglichen Verbindungstypen, die sich aus Nitrokörpern und Ketonen einerseits und aromatischen Kohlenwasserstoffen bzw. deren Derivaten und

[1]) Diese Annalen **404**, 1 (1914).

Digitized by Google

Metallsalzen und Säuren andererseits aufbauen, bisher noch Vereinigungen von Nitrokörpern mit Metallsalzen und Säuren.

Auch diese sind existenzfähig. Wir fanden, daß die Lösungen zahlreicher Nitrokörper in starken Säuren und metallsalzhaltigen Flüssigkeiten erhebliche Farbvertiefungen zeigen; auch gelang es uns in einzelnen Fällen feste Halochromieverbindungen der Nitrokörper zu isolieren. Daß diese Molekülverbindungen bisher übersehen worden sind, hat seinen Grund im wesentlichen darin, daß die einfacheren aromatischen Nitrokörper, wie Trinitrobenzol, Trinitrotoluol usw. zwar gut charakterisierte Verbindungen mit Phenolen und Aminen geben, aber keine nennenswerten Halochromieerscheinungen zeigen. Diese treten erst bei *ungesättigten* Nitrokörpern, bei Nitrostilbenen und Nitrostyrolen auf, von denen sich natürlich auch farbige Phenol- und Aminverbindungen ableiten. Von den Molekülverbindungen der Ketone sind gerade umgekehrt die Halochromieverbindungen allgemein verbreitet, während sich hier die Chinhydrone, also die Kohlenwasserstoff-, Phenol- und Aminverbindungen, als eng umgrenzte Gruppe herausheben.

Die Konstitutionsformeln der Halochromieverbindungen der Nitrokörper werden wir in Analogie mit der Formulierung der Halochromieverbindungen der Ketone folgendermaßen schreiben:

$$R{-}NO_2 \ldots HX \qquad R{:}NO_2 \ldots MeX_n .$$

Diesen gut untersuchten Klassen organischer Molekülverbindungen schließen sich noch Verbindungen ungesättigter (auch aromatischer) Kohlenwasserstoffe mit Metallsalzen, Verbindungen der Ketimine und der Triphenylmethylhalogenide mit Metallsalzen und Säuren an. Dann gehören hierher noch zahlreiche Additionsprodukte der Azokörper, Tetrarylhydrazine usw. Es stellt sich immer mehr heraus, daß die ungesättigten organischen Verbindungen, vor allem die sogenannten Lückenver-

Digitized by Google

bindungen, ganz allgemein durch gegenseitige lockere Verknüpfung oder durch Vereinigung mit Metallsalzen und Säuren Molekülverbindungen geben. Von diesen zeichnen sich namentlich die oben erwähnten dadurch aus, daß sie tieferfarbig als ihre Komponenten sind. Daß aber bei der Bildung organischer Molekülverbindungen auch Farberhöhung eintreten kann, sehen wir am schönsten am Beispiel der aromatischen Nitrosokörper, die im monomolekularen Zustand grün, im bimolekularen Zustand, als lockere Vereinigungen je zweier Moleküle, aber farblos sind.

Wie können wir uns nun die so häufige Farbvertiefung bei der Bildung von Molekülverbindungen erklären? Die Konstitutionsformeln der Halochromieverbindungen der Ketone und Nitrokörper

$$R_2C{=}O \ldots HX \qquad R_2C{=}O \ldots MeX_n$$

$$RN\begin{matrix}O \ldots HX\\ \diagdown\!\!\diagup\\ O\end{matrix} \qquad R.N\begin{matrix}O \ldots MeX_n\\ \diagdown\!\!\diagup\\ O\end{matrix}$$

zeigen uns, daß die C=O- bzw. N=O-Lücken durch die Säure- und Metallsalzmoleküle nur *einseitig* abgesättigt werden. Ebenso ist eine nur einseitige Absättigung dieser Lücken bei den Verbindungen der Ketone und Nitrokörper mit ungesättigten (aromatischen) Kohlenwasserstoffen und ihren Derivaten anzunehmen, entsprechend folgenden Symbolen, in welchen C=C als Abkürzung für den ungesättigten Kohlenwasserstoff zu gelten hat, der, wie schon früher betont[1]), im allgemeinen koordinativ einwertig wirkt:

$$R_2C{=}O \ldots C{=}C \qquad RN\begin{matrix}O \ldots C{=}C\\ \diagdown\!\!\diagup\\ O\end{matrix}.$$

Auf diese einseitige Absättigung der Lücken führen wir zweckmäßig die Farbe der Molekülverbindungen zurück.[2])

Dadurch, daß bei der Bildung unserer Molekülverbindungen ein erheblicher Teil der Energie des Sauer-

[1]) Siehe die Arbeit über Chinhydrone, a. a. O.

[2]) Siehe hierzu diese Annalen **383**, 92 (1911).

Digitized by Google

stoffatoms der C=O- bzw. N=O-Lücke zur Bindung des Addenden verbraucht wird, kann dieses Atom die Affinität des C- bzw. N-Atoms nicht mehr so vollständig wie ursprünglich absättigen, so daß letztere einen relativ stark ungesättigten, also chromophoren Charakter annehmen müssen. Das können wir symbolisch folgendermaßen ausdrücken, indem wir den Addenden mit A bezeichnen:

$$\underset{\downarrow}{R_2C{=}O}\ldots A \qquad \underset{\downarrow}{RNO_2}\ldots A\,.$$

Natürlich findet auch bei der zweiten Komponente unserer Molekülverbindungen, dem sogenannten Addenden, eine einseitige Affinitätsabsättigung statt. Das scheint farbchemisch bei den Verbindungen mit Metallsalzen und Säuren keine große Rolle zu spielen. Es ist aber sehr gut denkbar, daß dieser Umstand zur Erklärung der Farbenerscheinungen bei den Chinhydronen und den entsprechenden Verbindungen der Nitrokörper mit herangezogen werden muß.

Wir kommen so für diese Verbindungen zu den Formeln:

$$\underset{\downarrow}{R_2C{=}O}\ldots \underset{\downarrow}{C{=}C} \qquad \underset{\downarrow}{RNO_2}\ldots \underset{\downarrow}{C{=}C}\,.$$

Nur eine genaue spektrochemische Untersuchung wird uns Aufschluß darüber geben können, in welcher Art und Weise die einzelnen „chromophoren" Atome bei der Entstehung der Farbe der Molekülverbindungen zusammenwirken. Dabei ist noch zu berücksichtigen, daß sich die nach unserer Theorie durch die Additionsreaktion entstehenden ungesättigten Atome und die in den Komponenten von vornherein schon vorhandenen chromophoren Gruppen (Äthylenlücken usw.) stark gegenseitig beeinflussen müssen. Vielleicht geschieht das derart, daß sich die chromophoren Zustände der einzelnen ungesättigten Atome auf einigen wenigen Atomen anhäufen. Es hat aber keinen Zweck, auf diese Dinge schon heute näher einzugehen.

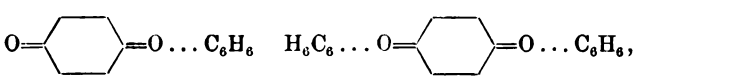
Im folgenden sollen nun die Chinhydrone, die

Digitized by Google

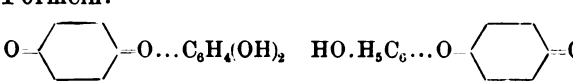
-Kohlenwasserstoff-, Phenol- und Aminverbindungen der Nitrokörper, die Halochromieverbindungen der Nitrokörper und die Halochromieverbindungen der Ketone der Reihe nach besprochen werden.

1. Die Chinhydrone.

Wie ich vor kurzem zeigen konnte[1]), sind die Chinhydrone als Hydroxyl- bzw. Aminoderivate von Kohlenwasserstoffverbindungen der Chinone, der sogenannten „Kohlenwasserstoffchinhydrone", aufzufassen. Die Konstitution der letzteren ist so zu denken, daß je eine Nebenvalenz der Carbonylsauerstoffatome der chinoiden Komponente durch je eine Nebenvalenz eines ungesättigten Kohlenstoffatoms der benzoiden Komponente abgesättigt wird. Dementsprechend gelten für die Kohlenwasserstoffchinhydrone die folgenden Konstitutionssymbole:



aus denen sich für die eigentlichen Chinhydrone die Formeln:



„Chinhydron" *Phenochinon*

usw. ergeben.

Die experimentellen Grundlagen für die neue Formulierung der Chinhydrone sind inzwischen wesentlich vervollständigt worden, so daß an dieser Stelle noch einmal auf die Konstitutionsbestimmung dieser Verbindungen eingegangen werden muß.

Die neuen Konstitutionsformeln der Chinhydrone stützen sich vor allem auf die Tatsache, daß farbige Verbindungen der Chinone mit aromatischen *Kohlenwasserstoffen* existieren, die in ihrem ganzen Verhalten, vor allem in dem leichten Zerfall in die Komponenten, so sehr den Verbindungen der Chinone mit Phenolen

[1]) a. a. O.

Digitized by Google

und Aminen, den Chinhydronen im engeren Sinne, gleichen daß bei letzteren weder die Hydroxyl- noch die Aminogruppe an der Bindung der Komponenten beteiligt sein kann. Zu den in der letzten Mitteilung schon beschriebenen Durolverbindungen des Chloranils und Bromanils:

$C_6Cl_4O_2$, $2\,C_6H_2(CH_3)_4$	$C_6Br_4O_2$, $C_6H_2(CH_3)_4$
leuchtend rote Blättchen	*rote Nadeln*

können wir noch die Dichlorchinonverbindung:

$C_6H_2Cl_2O_2$, $2\,C_6H_2(CH_3)_4$
orangegelbe Tafeln

hinzufügen.

Daß ebensowenig wie die Hydroxyl- und Aminogruppen, die aromatisch gebundenen Wasserstoffatome der benzoiden Komponente für die Chinhydronbildung in Betracht kommen, zeigen sehr schön die folgenden 4 Verbindungen des Hexamethylbenzols:

$C_6Cl_4O_2$, $C_6(CH_3)_6$	$C_6Br_4O_2$, $C_6(CH_3)_6$
violettbraune Nadeln	*violettbraune Nadeln*
$C_6H_2Cl_2O_2$, $C_6(CH_3)_6$	$C_6H_3ClO_2$, $C_6(CH_3)_6$
hellrote Krystalle	*orangefarbene Nadeln*

die sich in Farbe und Eigenschaften vollständig den entsprechenden Verbindungen des Durols anschließen.

Nach alledem bleibt keine andere Wahl als anzunehmen, daß sich die *benzoiden Moleküle* vermittelst ihrer ungesättigten Kohlenstoffatome[1]) an die chinoide Komponente binden. Mit dieser Auffassung stimmt sehr gut überein, daß Hexahydrodurol, im Gegensatz zum Verhalten des Durols, keine Farbenreaktionen mit Chinonen gibt. So löst sich Chloranil in Durol blutrot, in Hexahydrodurol aber nur grünstichig gelb; Bromanil gibt mit Durol eine undurchsichtig blutrote, mit Hexahydrodurol eine gelbe Lösung usw. Daß sich Chinone in Terpenen, wie Limonen usw., und in aliphatischen ungesättigten Kohlen-

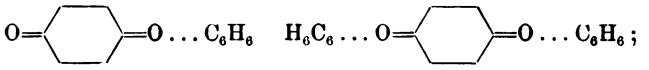
[1]) Bei den Additionsprodukten der Stilbene können natürlich die ungesättigten Kohlenstoffatome der Äthylenbrücke als Bindestellen in Betracht kommen.

Digitized by Google

wasserstoffen wie Dimethylbutadien $CH_2{=}C(CH_3){-}C(CH_3){=}CH_2$ mehr oder weniger tieffarbig lösen[1]), ist nun auch verständlich.

In der *chinoiden* Komponente der Chinhydrone sind, in Übereinstimmung mit der Annahme Willstätters[2]), jedenfalls die Carbonylsauerstoffatome als Bindestellen anzusprechen, zumal ja die Untersuchungen der letzten Jahre über die Halochromieerscheinungen gezeigt haben, daß die Sauerstoffatome der Ketone einen ausgesprochen ungesättigten Charakter besitzen.[3])

Berücksichtigen wir nun, daß in den Chinhydronen fast ausnahmslos auf 1 Mol. eines Chinons 1 oder 2 Mol. einer benzoiden Komponente kommen, so werden wir die Formeln ihrer (hypothetischen) Grundverbindungen, unter Vermeidung der Anwendung überflüssiger Striche, am einfachsten folgendermaßen schreiben:



auf diese Symbole lassen sich ohne jede Schwierigkeit fast sämtliche bisher bekannten Kohlenwasserstoff-, Phenol- und Aminchinhydrone beziehen.

Auf die eigenartige Tatsache, daß die benzoide Komponente der Chinhydrone trotz des Vorhandenseins zahlreicher ungesättigter Kohlenstoffatome nur eine einzige Nebenvalenz betätigt, habe ich schon früher hingewiesen.[4])

An dieser Stelle mögen noch einige Spezialfragen der Chinhydronchemie besprochen werden.

Uns interessierte zu wissen, ob außer den p-Chinonen auch die o-Chinone Kohlenwasserstoffverbindungen geben. Das ist in der Tat der Fall.

---

[1]) Die heißen Lösungen von Chloranil in Limonen und Dimethylbutadien sind orange gefärbt.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1458 (1908).

[3]) Siehe z. B. P. Pfeiffer, diese Annalen **383**, 92 (1911).

[4]) Diese Annalen **404**, 9 (1914).

Digitized by Google

So existiert eine orangefarbene Verbindung von Phenanthrenchinon mit Hexamethylbenzol von der Formel:

$$\begin{matrix} C_6H_4—CO \\ | \quad\quad | \\ C_6H_4—CO \end{matrix}, C_6(CH_3)_6,$$

deren Farbe allerdings von der des Phenanthrenchinons selbst nur unwesentlich abweicht.

Weitere Kohlenwasserstoffverbindungen der o-Reihe leiten sich vom Tetrachlor-o-chinon, dem o-Chloranil ab. In der Literatur sind bereits zwei derartige Verbindungen, die Benzolverbindung[1]) $C_6Cl_4O_2, 3C_6H_6$ und die Toluolverbindung[2]) $C_6Cl_4O_2, C_6H_5.CH_3$ beschrieben. Bei einer erneuten Darstellung dieser Verbindungen fanden wir die Angaben der Literatur bestätigt. Die Benzolverbindung — sie ist außerordentlich labil und hält sich in einer Benzolatmosphäre nur kurze Zeit — besitzt also in der Tat eine anomale Zusammensetzung; über die Bindung des dritten, „überschüssigen" Benzolmoleküls kann nichts mit Sicherheit ausgesagt werden.

Diesen beiden Additionsprodukten schließen sich als neue Kohlenwasserstoff-Chinhydrone die Verbindungen mit p-Xylol und Hexamethylbenzol

$$C_6Cl_4O_2, C_6H_4(CH_3)_2 \text{ und } C_6Cl_4O_2, C_6(CH_3)_6$$

an. Eine wesentliche Farbvertiefung konstatieren wir nur bei der Hexamethylbenzolverbindung, sie bildet grünschwarze, glänzende Nädelchen. Die Verbindungen mit Benzol, Toluol und Xylol besitzen die rote Farbe des freien Tetrachlor-o-chinons.

Die weiteren Versuche beschäftigen sich mit der Frage, in welcher Art und Weise die *Farbe* der Chinhydrone von der Natur und Verteilung der Substituenten abhängt. Als erste Farbregel sei folgende erwähnt.

Methylgruppen wirken in der benzoiden Komponente bathochrom, in der chinoiden Komponente hypsochrom.

Daß Methylgruppen im *benzoiden* Kern die Farbe

[1]) Cousin, Compt. rend. **129**, 967 (1899).

[2]) Jackson und MacLaurin, Am. chem. Journ. **38**, 168 (1907).

Digitized by Google

vertiefen, erkennt man deutlich an den Farbunterschieden zwischen den Durol- bzw. Xylolverbindungen einerseits und den Hexamethylbenzolverbindungen andererseits:

p-$C_6Cl_4O_2$, $2C_6H_2(CH_3)_4$ *leuchtend rot*	p-$C_6Cl_4O_2$, $C_6(CH_3)_6$ *violettbraun*
p-$C_6Br_4O_2$, $C_6H_2(CH_3)_4$ *rot*	p-$C_6Br_4O_2$, $C_6(CH_3)_6$ *dunkelviolettbraun*
p-$C_6H_2Cl_2O_2$, $C_6H_2(CH_3)_4$ *orangerot*	p-$C_6H_2Cl_2O_2$, $C_6(CH_3)_6$ *hellrot*
o-$C_6Cl_4O_2$, $C_6H_4(CH_3)_2$ *rot*	o-$C_6Cl_4O_2$, $C_6(CH_3)_6$ *grünschwarz*

Die Lösungsfarben der Chinone in aromatischen Kohlenwasserstoffen lassen diese Gesetzmäßigkeit ebenfalls deutlich erkennen.[1]) p-Chinon löst sich in Benzol und p-Xylol mit grünstichig gelber, in geschmolzenem Durol mit rein gelber, in geschmolzenem Hexamethylbenzol aber mit orangegelber Farbe. Beim Chloranil treten die Farbunterschiede noch schärfer hervor. Die Lösung von Chloranil in Benzol ist grünstichig gelb, in Xylol orangestichig gelb, in Durol blutrot und in Hexamethylbenzol sogar violettrot gefärbt.

Die hypsochrome Wirkung der im *chinoiden* Kern befindlichen Methylgruppen zeigt uns ein Vergleich der Lösungsfarben von p-Chinon und Durochinon. Die Lösungsfarben der beiden Chinone in Benzol, p-Xylol und Durol sind zwar noch identisch[2]), doch treten mit Hexamethylbenzol, Phenol, Anilin und Dimethylanilin Unterschiede in dem Sinne auf, daß die Durochinonlösungen weniger tieffarbig als die Chinonlösungen sind.

0,05 g Chinon bzw. Durochinon auf $^1/_4$ ccm Lösungsmittel.

	Chinon	Durochinon
Hexamethylbenzol	orangestichig gelb	rein gelb
Phenol	orange	dunkelgelb
Anilin	blutrot	hellorange
Dimethylanilin	violettrot	orangerot

[1]) Die Lösungsfarben beziehen sich auf 0,01 g Chinon und $^1/_4$ ccm Kohlenwasserstoff.

[2]) Bei direkter Beobachtung.

Digitized by Google

Der Methylgruppe schließen sich in ihrer farbverändernden Wirkung weitgehend die Methoxyl- und die Hydroxylgruppe an. Daß die letztgenannten Gruppen in der benzoiden Komponente stark farbvertiefend wirken, ist ja bekannt.[1]) Befinden sie sich in der chinoiden Komponente, so ist ihr Einfluß, wie ein Vergleich der Lösungsfarben von Chinon, Methoxychinon und Oxychinon gezeigt hat, im allgemeinen sehr gering. Eine wesentliche Farbdifferenz, und zwar ganz im erwarteten Sinne, wurde nur bei den Lösungen der Chinone in Dimethylanilin beobachtet. Während sich Chinon (0,01 g) in Dimethylanilin (0,5 ccm) mit tief rotvioletter Farbe löst, geben Methoxy- und Oxychinon mit diesem Reagens, bei gleicher Konzentration, tief braunorange Lösungen.

Der eigenartige Einfluß der Methyl-, Methoxy- und Oxygruppe auf die Farbe der Chinhydrone ist um so interessanter, als wir bei den Molekülverbindungen der Nitrokörper auf ganz analoge Gesetzmäßigkeiten stoßen, ein deutliches Zeichen der konstitutionellen Zusammengehörigkeit beider Körperklassen.

Gerade umgekehrt wie die Methylgruppen wirken die Halogenatome auf die Farberscheinungen ein; sie erzeugen im chinoiden Kern einen bathochromen, im benzoiden Kern einen hypsochromen Effekt.

Die bathochrome Wirkung der im chinoiden Kern befindlichen Halogenatome läßt sich sehr schön der folgenden Zusammenstellung krystallisierter Chinhydrone entnehmen:

$C_6Cl_4O_2, C_6(CH_3)_6$	$C_6Cl_2H_2O_2, C_6(CH_3)_6$	$C_6ClH_3O_2, C_6(CH_3)_6$
violettbraun	*hellrot*	*orangefarben*
$C_6Cl_4O_2, 2\,C_6H_2(CH_3)_4$	$C_6Cl_2H_2O_2, 2\,C_6H_2(CH_3)_4$;	
leuchtend rot	*orangegelb*	

auch folgt sie aus einer Gegenüberstellung der Lösungsfarben des Chinons und seiner Halogenderivate:

[1]) Siehe z. B. diese Annalen **404**, 7 (1914), Anmerkung.

Digitized by Google

0,01 g chinoide Substanz auf etwa $^1/_4$ ccm Kohlenwasserstoff.

	Durol	Hexamethylbenzol	Stilben	p, p'-Dimethoxystilben	Anisol
Chinon	reingelb	orangegelb	rotorange	gelbrot	grünstichig gelb
Monochlorchinon	orangestichig gelb	orangerot	orangerot	undurchsichtig violettrot	reingelb
Dichlorchinon	orange	undurchsichtig blutrot	blutrot	rein violett	orangegelb
Tetrachlorchinon	blutrot	violettrot	violettrot	blau	orangerot

Besonders stark sind die Farbunterschiede der Lösungen der einzelnen Chinone in geschmolzenem Dimethoxystilben.

Für die hypsochrome Wirkung der benzoid gebundenen Halogenatome gibt die folgende Tabelle ein gutes Bild:

0,01 g chinoide Substanz auf etwa 0,5 ccm Anisol, Trichloranisol usw.

	Anisol	Trichloranisol	Tribromanisol
Chinon	gelb	grünstichig gelb	gelb
Monochlorchinon	orangestichig gelb	grünstichig gelb	orangestichig gelb
Dichlorchinon	orange	grünstichig gelb	gelb
Tetrachlorchinon	orangerot	gelb	gelb

Besonders auffällig ist die Tatsache, daß sich die gleichen Substituenten ganz verschiedenartig verhalten, je nachdem ob sie sich im benzoiden oder chinoiden Teil des Moleküls befinden; auch ist der Gegensatz in der Wirkung der Methyl-, Methoxy- und Oxygruppe einerseits und der Halogenatome andererseits recht bemerkenswert.

2. Die Kohlenwasserstoff-, Phenol- und Aminverbindungen der Nitrokörper.

Die Konstitution der Kohlenwasserstoffverbindungen der Nitrokörper ist schon von Werner[1]) dahin auf-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 4328 (1909).

Digitized by Google

geklärt worden, daß es sich hier um Absättigung von Nebenvalenzen zwischen Nitrogruppen und ungesättigten Kohlenstoffatomen handelt. Insbesondere lassen sich auf Grund der Wernerschen Arbeit die Verbindungen der aromatischen Nitrokörper mit aromatischen Kohlenwasserstoffen auf das einfache Schema[1]) $R.NO_2 \ldots C_6H_6$ zurückführen, welches ganz dem der Kohlenwasserstoffchinhydrone $R_2CO \ldots C_6H_6$ entspricht. Nimmt man nun an, daß nicht nur bei den Kohlenwasserstoffchinhydronen, sondern auch bei den Kohlenwasserstoffverbindungen der Nitrokörper die Nebenvalenzen der ungesättigten Kohlenstoffatome an den *Sauerstoffatomen* der zweiten Komponente angreifen, so wird die konstitutionelle Analogie beider Körperklassen noch vollständiger.

Eine solche Übereinstimmung im Aufbau zweier Reihen farbiger Verbindungen sollte sich vor allem darin äußern, daß bei beiden die gleichen *Farbgesetze* gelten. Das ist in der Tat der Fall.

Um die bei den Molekülverbindungen der Nitrokörper gültigen Farbgesetze kennen zu lernen, war es vor allem notwendig, krystallisierte, farbige Verbindungen von Nitro*kohlenwasserstoffen* mit aromatischen Kohlenwasserstoffen zu isolieren.[2]) Die bisher bekannten farbigen Molekülverbindungen der Nitrokörper enthalten als nitroide Komponente meist Pikrinsäure[3]), über deren Bindung an die benzoide Komponente a priori zwei verschiedenartige Ansichten möglich sind, indem außer den Nitrogruppen auch die Hydroxylgruppe für die Verknüpfung der Komponenten maßgebend sein könnte.

Es ist uns nun gelungen, die folgenden Kohlen-

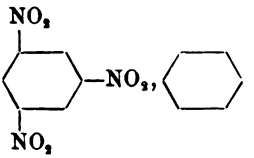
[1]) Wie bei den Chinhydronen, wirken auch hier die Kohlenwasserstoffe im allgemeinen koordinativ einwertig.

[2]) Die Wernerschen Betrachtungen knüpfen an farbige *Lösungen* von Nitrokörpern an.

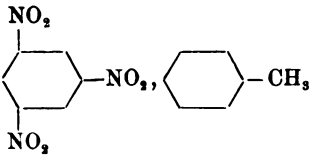
[3]) Man kennt auch einige farbige Verbindungen höherer aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Pikrylchlorid und Pikramid.

Digitized by Google

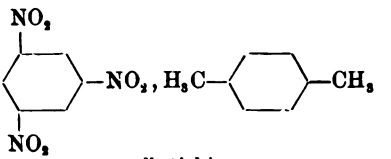
wasserstoffverbindungen des s-Trinitrobenzols in gut krystallisierter Form zu erhalten (die Benzolverbindung war schon bekannt):



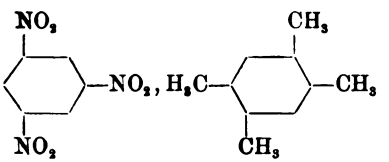
fast farblos



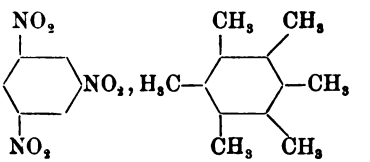
fast farblos



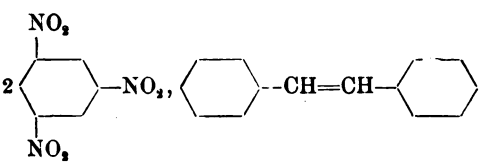
gelbstichig



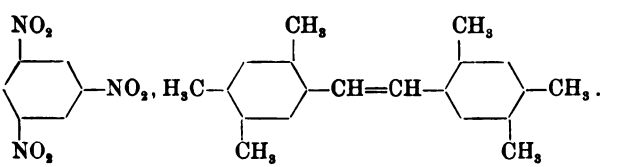
grünstichig gelb



reingelb



reingelb



zinnoberrot

Wir entnehmen dieser Zusammenstellung, daß s-Trinitrobenzol schon mit relativ einfachen aromatischen Kohlenwasserstoffen farbige Molekülverbindungen gibt; diese gleichen in Zusammensetzung und Eigenschaften vollständig den entsprechenden Verbindungen der Pikrin-

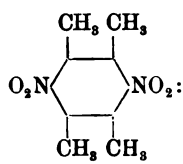
Digitized by Google

säure, so daß kein Zweifel darüber bestehen kann, daß letztere, entsprechend der Formel: $HO.C_6H_2(NO_2)_3...C_nH_m$, als Hydroxylderivate der Kohlenwasserstoffverbindungen des Trinitrobenzols aufzufassen sind; ihre Bezeichnung als „Pikrate" ist daher irreführend.[1])

Vor allem aber zeigt unsere Tabelle, daß ebenso wie bei den Kohlenwasserstoffchinhydronen auch bei den Molekülverbindungen der Nitrokörper die Methylgruppe in der benzoiden Komponente ausgesprochen bathochrom wirkt. Beim Übergang von der Benzol- zur Hexamethylbenzolverbindung vertieft sich die Farbe systematisch von fast farblos zu rein gelb; der rein gelben Stilbenverbindung entspricht eine zinnoberrote Verbindung des Hexamethylstilbens.

Daß im Gegensatz hierzu, aber wiederum in Übereinstimmung mit den Verhältnissen bei den Chinhydronen, Methylgruppen im nitroiden Kern hypsochrom wirken, zeigt ein Vergleich der Lösungsfarben von p-Dinitrobenzol,

und Dinitrodurol,



Lösungsmittel 0,5 ccm	*Dinitrobenzol* 0,01 g	*Dinitrodurol* 0,01 g
Benzol	hellgrünstichig gelb	farblos
Durol	grünstichig gelb	fast farblos
Hexamethylbenzol	rein gelb	fast farblos
Phenol	rein gelb	fast farblos
Hydrochinon	rotorange	hellgelb
Anilin	tief orangerot	grünstichig gelb
Dimethylanilin	braunrot	rein gelb

Durch diese Tatsachen ist unsere Annahme einer weitgehenden konstitutionellen Analogie der Kohlen-

[1]) Natürlich können auch Verbindungen der Pikrinsäure existieren, bei denen die *Hydroxylgruppe* die Verknüpfung der Komponenten bedingt.

Digitized by Google

wasserstoffverbindungen der Nitrokörper und der Kohlenwasserstoffchinhydrone wohl genügend gestützt.

Weit zahlreicher noch als die Verbindungen der Nitrokörper mit Kohlenwasserstoffen sind ihre Verbindungen mit Phenolen und Aminen. Es liegt nun nahe, anzunehmen, daß diese als Oxy- bzw. Aminoderivate der Kohlenwasserstoffverbindungen, also als Analoga der eigentlichen Chinhydrone aufzufassen sind.

Für diese Ansicht spricht vor allem folgendes: Vergleichen wir die Verbindungen der Nitrokörper mit Kohlenwasserstoffen, Aminen, Phenolen und Phenoläthern untereinander in bezug auf ihre Farbe, so finden wir die uns geläufigen Gesetze auxochromer Gruppen wieder. Es zeigt sich nämlich, daß durch Eintritt von NH_2- bzw. OH-Gruppen in ein Additionsprodukt die Farbe wesentlich vertieft wird, daß Methylierung und Phenylierung der Aminogruppen in der gleichen Richtung wirken, daß Acetylierung der Amino- und Methylierung der Hydroxylgruppen im Gegensatz dazu die Farbe erhöhen.[1])

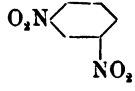
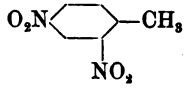
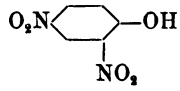
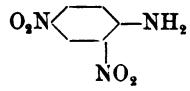
Diese Übereinstimmung in den Farbgesetzen von Molekülverbindungen und reinen Valenzverbindungen wird uns nur dann verständlich, wenn, ebenso wie in letzteren, auch in den Molekülverbindungen die stickstoffhaltigen und sauerstoffhaltigen Reste frei als Substituenten vorhanden sind und nicht etwa die Bindung der Komponenten übernehmen. Denn wir wissen von der Chemie der Farbstoffe her, daß die auxochrome Wirkung einer NH_2-Gruppe sofort verloren geht, wenn wir sie durch Überführung in eine Ammoniumsalzgruppe koordinativ absättigen.

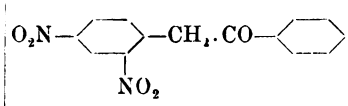
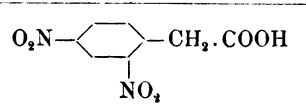
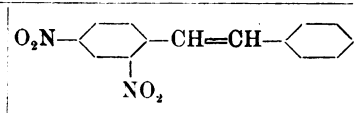
Den Phenol- und Aminverbindungen kommen also die folgenden Konstitutionsformeln zu:

$$R.NO_2 \ldots C_6H_5.OH \qquad R.NO_2 \ldots C_6H_5.NH_2;$$

[1]) S. hierzu auch Sudborough und Beard, Zentralbl. **1910**, I, 2077 und W. Jowleff, Dissert. Zürich 1911.

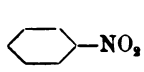
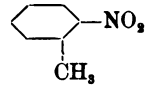
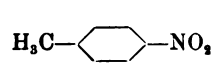
Digitized by Google

Lösungsmittel				
3 ccm	0,1 g	0,1 g	0,1 g	0,1 g
C_6H_6	fast farblos	fast farblos	hellgelb	hellgelb
$C_6H_5.NH.COCH_3$	gelblich	gelblich	gelb	gelb
$C_6H_5.NH_2$	orange	orange	gelborange	gelborange
$C_6H_5.N(CH_3)_2$	blutrot	blutrot	tieforange	orange
$C_6H_5\ NHC_6H_5$	blutrot	blutrot	orangerot	orange
$C_6H_5.OH$	ausgesprochen gelb	ausgesprochen gelb	tiefgelb	tiefgelb
$C_6H_5.OCH_3$	hellgelb	hellgelb	grünstichig gelb	grünstichig gelb

Lösungsmittel			
1/2 ccm	0,01 g	0,01 g	0,01 g
C_6H_6	hellgelblicher Schimmer	fast ganz farblos	grünstichig gelb
$C_6H_5.NH.COCH_3$	blaß (bräunlich) gelb	blaßgelb	tiefgelb

Digitized by Google

$C_6H_5.NH_2$	orangegelb	orangestichig gelb	rotorange
$C_6H_5.N(CH_3)_2$	orangerot	orangerot	blutrot
$C_6H_5.NHC_6H_5$	orangerot	orangerot	blutrot
$C_6H_5.OH$	grünstichig hellgelb	schön hellgelb	tiefgelb
$C_6H_5.OCH_3$	fast farblos	hellgelbstichig	grünstichig gelb

Lösungsmittel			
3 ccm	0,1 g	0,1 g	0,1 g
C_6H_6	fast farblos	fast farblos	fast farblos
$C_6H_5.NHCOCH_3$	schwach gelbstichig	schwach gelbstichig	schwach gelbstichig
$C_6H_5.NH_2$	gelb	gelb	gelb
$C_6H_5.N(CH_3)_2$	orange	orangestichig gelb	orangestichig gelb
$C_6H_5.NHC_6H_5$	braunorange	braungelb	braungelb
$C_6H_5.OH$	hellgelb	hellgelb	hellgelb
$C_6H_5.OCH_3$	fast farblos	fast farblos	fast farblos

Digitized by Google

die Kohlenwasserstoffverbindungen:

$$R.NO_2 \ldots C_6H_6$$

sind ihre Grundsubstanzen, von denen sie sich durch Einführung auxochromer Hydroxyl- und Aminogruppen ableiten.

Die Gültigkeit der Auxochromieregeln bei den Molekülverbindungen der Nitrokörper zeigen schon folgende der Literatur entnommene Beispiele:

$$C_6H_3(NO_2)_3 + \begin{cases} C_6H_5.NH_2 & \textit{orangerot} \\ C_6H_5.NH.C_6H_5 & \textit{schwarz} \\ C_6H_5.NH.COCH_3 & \textit{schwefelgelb} \end{cases}$$

$$C_6H_3(NO_2)_3 + \begin{cases} C_{10}H_8 & \textit{farblos} \\ C_{10}H_7OH(\alpha) & \textit{orangegelb} \\ C_{10}H_7OCH_3(\alpha) & \textit{kanariengelb} \end{cases}$$

$$CH_3.C_6H_2(NO_2)_3 + \begin{cases} C_6H_5.NH_2 & \textit{rot} \\ C_6H_5.N(CH_3)_2 & \textit{dunkelviolett} \end{cases}$$

Diesen schließen sich noch einige von uns dargestellte Verbindungen des s-Trinitrobenzols und 2,4,6-Trinitrostilbens an:

$$2\,C_6H_3(NO_2)_3 + \begin{cases} C_6H_5.CH{=}CH.C_6H_5 & \textit{goldgelb} \\ CH_3O.C_6H_4.CH{=}CH.C_6H_4.OCH_3 & \textit{rot} \end{cases}$$

$$C_6H_5.CH{=}CH.C_6H_2(NO_2)_3 + \begin{cases} C_6H_6 & \textit{gelb} \\ C_6H_5.NH_2 & \textit{orange} \\ C_6H_4(CH_3)NH_2 & \textit{orange} \\ C_6H_5N(CH_3)_2 & \textit{braunviolett} \end{cases}$$

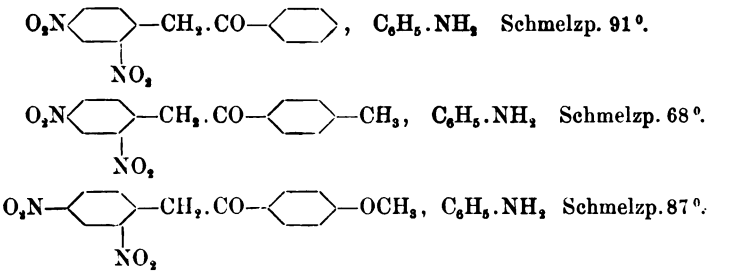
Daß die gleichen Gesetzmäßigkeiten auch für die Molekülverbindungen der Dinitro- und Mononitrokörper gelten, zeigen die vorstehenden Zusammenstellungen von Lösungsfarben[1]) (S. 268 u. 269).

Zum Schluß seien noch die Anilinverbindungen dreier Dinitrodesoxybenzoine angeführt; sie sind tiefgelb gefärbt und verwittern an der Luft allmählich zu den reinen, fast farblosen Ketonen. Diese Verbindungen bieten deshalb einiges Interesse, weil sie zu der bisher

[1]) *Feste* Molekülverbindungen der Mononitroreihe sind noch nicht dargestellt worden, wohl aber kennt man solche der Dinitroreihe (s. W. Jowleff, Dissert. Zürich 1911).

Digitized by Google

sehr kleinen Schaar fester Molekülverbindungen der *Di*-nitroreihe gehören:



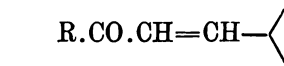
3. Die Halochromieverbindungen der Nitrokörper.

Ausgehend von der Annahme einer weitgehenden Übereinstimmung im Aufbau der Molekülverbindungen der Ketone und Nitrokörper ließ sich die Existenz von Verbindungen der Nitrokörper mit Metallsalzen und Säuren, die den Halochromieverbindungen der Ketone an die Seite zu stellen wären, voraussehen. Solche existieren in der Tat. Daß sie bisher übersehen worden sind, hat seinen Grund in der Hauptsache darin, daß die Nitrokörper nur dann ausgesprochene Halochromieerscheinungen zeigen, wenn sie Äthylenlücken enthalten, während sich schon von den einfachsten aliphatischen und aromatischen Nitrokörpern farbige Verbindungen mit Phenolen und Aminen ableiten.

Die folgenden beiden Tabellen erläutern dies sehr schön. Wir sehen, daß Nitrobenzol, m-Dinitrobenzol und s-Trinitrobenzol zwar farbige Verbindungen mit Anilin und Dimethylanilin, aber keine solchen mit Schwefelsäure, Überchlorsäure und Zinntetrachlorid geben. Ferner erkennen wir, daß sich die ungesättigten Nitrokörper, ω-Nitrostyrol $O_2N.CH{=}CH{-}C_6H_5$ und p-Methoxy-ω-nitrostyrol $O_2N.CH{=}CH{-}C_6H_4{-}OCH_3$ im Gegensatz dazu stark halochrom verhalten, wobei der bathochrome Einfluß der p-ständigen Methoxygruppe deutlich

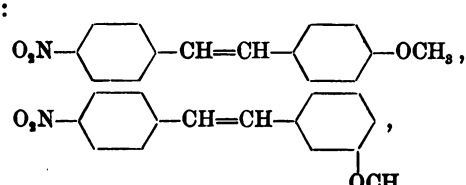
Digitized by Google

hervortritt, ähnlich wie bei den entsprechenden Ketonen



Aufgelöste Substanz je 0,01 g	Benzol 1 ccm	Anilin 1 ccm	Dimethylanilin 1 ccm	1 ccm Benzol + $SnCl_4$	H_2SO_4 1 ccm	$HClO_4$ (70 Proz.) 1 ccm
Nitrobenzol	farblos	gelb	gelborange	farblos	gelbstichig (unreine Farbe)	gelbstichig (unreine Farbe)
Dinitrobenzol	farblos	orangegelb	rotorange	farblos	farblos	fast farblos
Trinitrobenzol	farblos	rotorange	violettstichig blutrot	farblos	farblos	fast farblos
ω-Nitrostyrol	gelbstichig	orangestichig gelb	orange	grünstichig gelb	sattgelb	gelb
Methoxynitrostyrol	gelbstichig	orangestichig gelb [1])	orange [1])	orange	orangerot [2])	orangerot

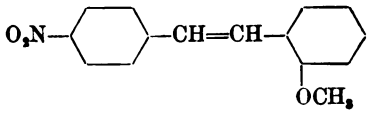
Den Nitrostyrolen schließen sich weitgehend die Nitrostilbene an. Zwar zeigen die einfachen Nitrostilbene nur verschwindend kleine Farbvertiefungen mit Säuren und Salzen; führt man aber in diese Nitrokörper Methylgruppen oder noch besser Methoxylgruppen ein, so entstehen Verbindungen mit ausgeprägten Halochromieeigenschaften. Dabei ist die Tatsache von besonderem Interesse, daß von den drei isomeren Nitromethoxystilbenen:



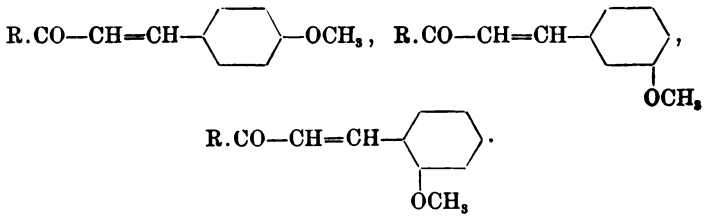
[1]) Diese Farben sind satter als die entsprechenden mit Nitrostyrol.

[2]) Aus der orangeroten, frischen H_2SO_4-Lösung läßt sich unverändertes Methoxynitrostyrol zurückgewinnen.

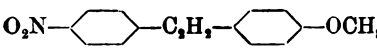
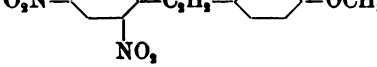
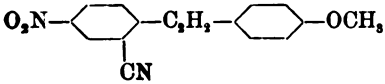
Digitized by Google



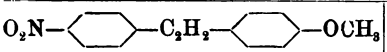
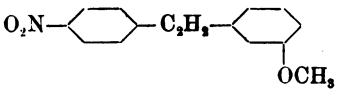
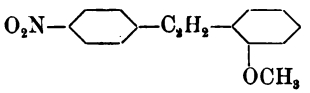
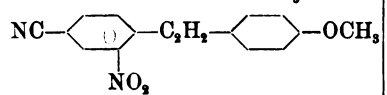
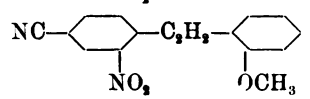
die p-Verbindung die tiefsten, die m-Verbindung die wenigst tiefen Farben erzeugt, während die o-Verbindung zwischen den beiden ersteren vermittelt, ganz in Übereinstimmung mit dem Verhalten der drei isomeren Methoxyketone:



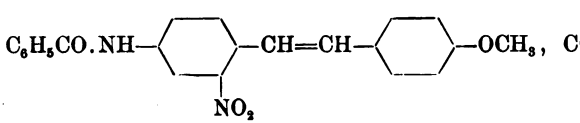
Da wir nun weiter oben gefunden haben, daß auch bei den Kohlenwasserstoff-, Phenol- und Aminverbindungen der Nitrokörper und Ketone übereinstimmende Farbgesetze herrschen, so erscheint die von uns gewählte analoge Formulierung all dieser Verbindungsklassen wohl begründet.

Nitrokörper 0,01 g	Benzol 2 ccm	Benzol + $SnCl_4$ 2 ccm	Trichlor-essigsäure 2 ccm
	gelbstichig	orangegelb	tiefgelb
	hell grünstichig gelb	orange	orangegelb
	grünstichig gelb	orange	orangegelb
	grünstichig gelb	orange	orangegelb

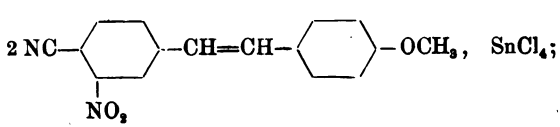
Digitized by Google

Nitrokörper 0,01 g	Benzol 2 ccm	Essigsäure 2 ccm	Trichlor-essigsäure 2 ccm
	grünstichig gelb	tiefer gelb	orangefarben
	fast farblos	grünstichig gelb	tiefgelb
	blaß grün-stichig gelb	grünstichig gelb	gelborange
	grünstichig gelb	gelb	orangerot
	grünstichig gelb	gelb	orangefarben

In fester Form haben wir bisher nur zwei Halochromieverbindungen der Nitrokörper erhalten, die Trichloressigsäureverbindung eines Benzoylaminonitro-methoxystilbens:



und die $SnCl_4$-Verbindung des entsprechenden Cyannitro-methoxystilbens:

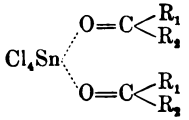


beide Additionsprodukte sind schön orangefarben und beide geben bei der Zersetzung gelbe Verwitterungs-produkte. Näheres über diese Verbindungen und den Farbendimorphismus der freien Nitromethoxystilbene s. Ber. d. d. chem. Ges. **48**, 1777 (1915).

Digitized by Google

4. Die Halochromieverbindungen der Ketone.

Von den Halochromieverbindungen der Ketone sind bisher am besten die Metallsalz-Additionsprodukte und von diesen wiederum die $SnCl_4$-Verbindungen untersucht worden.[1]) Für die $SnCl_4$-Verbindungen konnte die Konstitutionsformel:



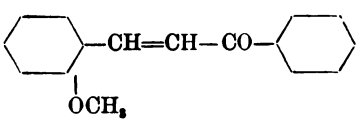
begründet werden; diese bringt sehr gut die Tatsache zum Ausdruck, daß Zinn die Koordinationszahl 6 besitzt und große Affinität zum Sauerstoff hat.

Entsprechend dieser Formulierung üben etwa vorhandene Methoxyle oder Äthylenlücken weder ihrer Zahl noch ihrer Stellung nach irgend welchen Einfluß auf das Molekularverhältnis aus, in welchem die Komponenten zusammentreten. So fanden wir neuerdings, in Ergänzung des schon früher mitgeteilten Tatsachenmaterials, daß die $SnCl_4$-Verbindungen von o-, m-, p- und p′-Methoxychalkon[2]), o-o′-, m-m′- und p-p′-Dimethoxydibenzalaceton, Benzalcinnamylidenaceton und Dicinnamylidenaceton ausnahmslos der allgemeinen Formel

$$Cl_4Sn,\ 2\,R_1R_2CO$$

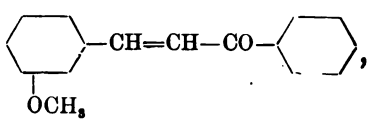
entsprechen, obgleich sie an Zahl der Äthylenlücken und Methoxyle weitgehend voneinander differieren.

Neu sind die Ketone:



Schmelzp. 64—65°

und

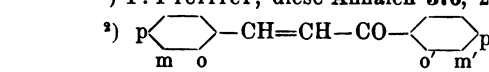


Schmelzp. 64°

über deren Darstellung und Eigenschaften sich genauere Angaben im experimentellen Teil der Arbeit finden.

---

[1]) P. Pfeiffer, diese Annalen **376**, 285 (1910); **383**, 92 (1911).

[2]) 

Digitized by Google

Daß sich die übrigen Metallsalzverbindungen der Ketone unseren $SnCl_4$-Verbindungen in der Konstitution anschließen, also die Formel

$$X_nMe\left(\ldots O{=}C{<}\begin{matrix}R_1\\R_1\end{matrix}\right)_m$$

besitzen, ist ohne weiteres anzunehmen. Wie liegen aber die Konstitutionsverhältnisse bei den *Säureverbindungen* der Ketone?

Wenn es auch a priori wahrscheinlich ist, daß Metallsalz- und Säureverbindungen der Ketone konstitutionell eng zusammengehören, so war doch zur Entscheidung dieser Frage eine erneute Untersuchung der Säureverbindungen notwendig. Die bisher bekannten Verbindungen dieser Art sind nämlich so ungleichmäßig zusammengesetzt und besitzen in vielen Fällen eine so große Zahl von Säuremolekülen, daß die Ansicht nicht ganz von der Hand zu weisen war, daß außer den Carbonylgruppen auch die Äthylenlücken und Methoxyle für die Addition von Säuremolekülen in Betracht kommen könnten.

Einige charakteristische Verbindungen von Ketonen mit Säuren seien hier angeführt: Dibenzalaceton addiert 1 und 2 Mol. Halogenwasserstoff, 1 und 3 Mol. Schwefelsäure und 1 Mol. Trichloressigsäure; Dianisalaceton verbindet sich mit 1 und 2 Mol. Dichloressigsäure, 1 und 2 Mol. Trichloressigsäure, 6 Mol. Monochloressigsäure und 2 Mol. Schwefelsäure. Ebenso mannigfache Molekularverhältnisse treffen wir bei den Säureverbindungen des Dicinnamylidenacetons an. Dieses Keton bindet 1 und 2 Mol. Chlorwasserstoff, 6 Mol. Monochloressigsäure, 2 Mol. Di- und 2 Mol. Trichloressigsäure.

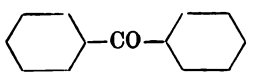
Aus den Arbeiten von K. A. Hofmann[1]) schien nun hervorzugehen, daß sich zu systematischen Untersuchungen über die Säureverbindungen der Ketone besonders gut die Überchlorsäure eignen müßte, einerseits weil sie

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 4857 (1909); **43**, 178 (1910).

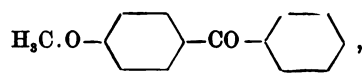
Digitized by Google

keine Neigung zur Bildung saurer Salze hat, dann aber auch, weil ihre Verbindungen im allgemeinen leicht krystallisieren. Unsere Vermutung hat sich bestätigt. Die „Perchlorate" spielen unter den Säureverbindungen der Ketone eine ebenso wichtige Rolle, wie die $SnCl_4$-Additionsprodukte unter den Metallsalzverbindungen.

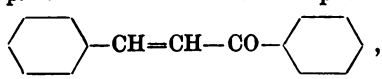
Es seien hier zunächst alle diejenigen Ketone zusammengestellt, deren Überchlorsäureverbindungen von uns analysiert worden sind [bekannt waren nur die Perchlorate von Benzophenon und Dibenzalaceton[1])]:



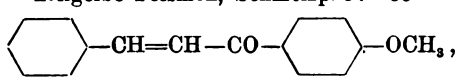
farblose Prismen, chmelzp. 48°



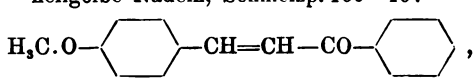
gelbstichige Prismen, Schmelzp. 60—62°



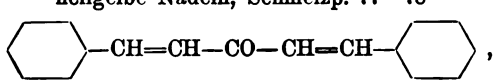
hellgelbe Prismen, Schmelzp. 57—58°



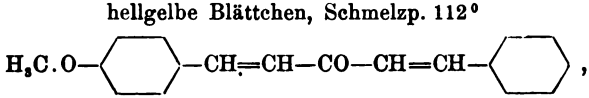
hellgelbe Nadeln, Schmelzp. 106—107°



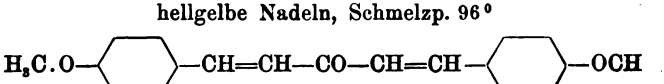
hellgelbe Nadeln, Schmelzp. 77—78°



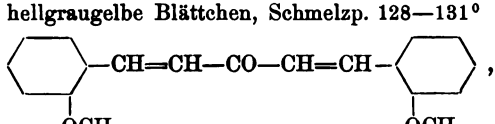
hellgelbe Blättchen, Schmelzp. 112°



hellgelbe Nadeln, Schmelzp. 96°



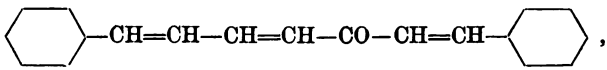
hellgraugelbe Blättchen, Schmelzp. 128—131°



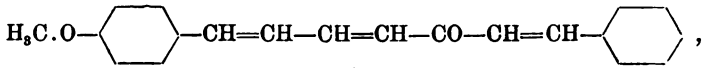
hellgrünstichig gelbe Blättchen, Schmelzp. 124°

[1]) K. A. Hofmann, a. a. O.

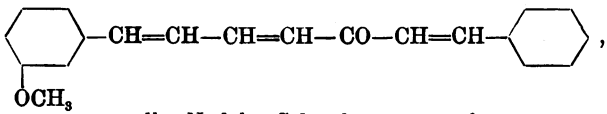
Digitized by Google



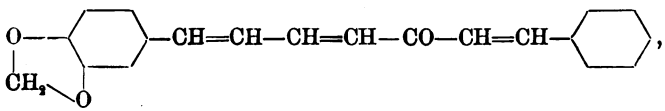
gelbe Nadeln, Schmelzp. 108°



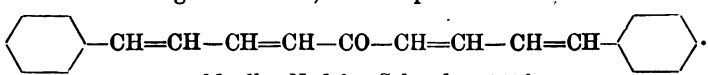
gelbe Nadeln, Schmelzp. 115—116°



gelbe Nadeln, Schmelzp. 99—101°



gelbe Nadeln, Schmelzp. 109—110°



goldgelbe Nadeln, Schmelzp. 142°

Von diesen Ketonen sind m-Methoxycinnamylidenbenzalaceton, p-Methoxycinnamylidenbenzalaceton und Methylendioxycinnamylidenbenzalaceton neu. Sie wurden durch Kondensation von Benzalaceton mit den entsprechend substituierten Zimtaldehyden erhalten, welch letztere Kondensationsprodukte von m- bzw. p-Methoxybenzaldehyd und Piperonal mit Acetaldehyd sind. Die Darstellungsmethoden sind im experimentellen Teil der Arbeit genau beschrieben; dort befinden sich auch Angaben über die ebenfalls bisher noch unbekannten Ketone p,p′-Dimethoxycinnamylidenbenzalaceton und p,p′-Dimethoxydicinnamylidenaceton, deren Perchlorate zwar dargestellt, aber nicht analysiert wurden.

Nach der Analyse kommt nun allen Perchloraten der hier aufgezählten Ketone, ob diese keine oder eine bis vier Äthylenlücken, ob sie keine oder eine bis zwei Methoxygruppen oder etwa eine Methylendioxygruppe enthalten, ein und dieselbe allgemeine Formel

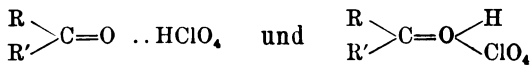
$$RR'CO, HClO_4$$

zu, entsprechend einem Molekularverhältnis der Kompo-

Digitized by Google

nenten gleich 1:1. Durch diese Tatsache werden wir aber zu der Annahme gedrängt, daß in den Perchloraten der Ketone das Säuremolekül $HClO_4$ an die Carbonylgruppe und nicht etwa an eine Äthylenlücke oder eine Methoxygruppe gebunden ist.

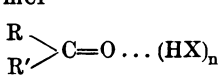
Von den beiden noch möglichen Formulierungen



scheint nur die erstere annehmbar zu sein, indem nur sie die in den Farbenerscheinungen zutage tretende weitgehende Analogie zwischen den Perchloraten und den Zinntetrachloridadditionsprodukten auch in den Konstitutionsformeln scharf zum Ausdruck bringt.

Ein ähnliches Konstitutionsbild wie den Perchloraten kommt sicher auch den Verbindungen der Ketone mit den übrigen Säuren, wie Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Trichloressigsäure usw. zu, unabhängig davon, ob sie „überschüssige" Säuremoleküle enthalten oder nicht; denn die Farbenreaktionen der Ketone mit den verschiedenartigsten Säuren, so z. B. die Lösungsfarben der Ketone in Überchlorsäure und Schwefelsäure[1]), entsprechen einander so vollständig, daß sie vielfach mit bloßem Auge nicht voneinander zu unterscheiden sind (vgl. hierzu die Angaben weiter unten).[2])

Wir müssen also den Säureverbindungen der Ketone die allgemeine Formel



geben, indem wir annehmen, daß in solchen Fällen, in

[1]) Verbindungen mit „überschüssigen" H_2SO_4-Molekülen sind z. B. $(C_6H_5C_2H_2)_2CO, 3H_2SO_4$ und $(CH_3O.C_6H_4.C_2H_2)_2CO, 2H_2SO_4$, Hoogewerff u. van Dorp, Zentralbl. **1903**, II, S. 284.

[2]) Eine Anlagerung der überschüssigen „Säuremoleküle" an die Methoxyle ist schon deshalb nicht anzunehmen, weil eine solche Addition die bathochrome Natur dieser Gruppen vollständig aufheben würde (wie bei den Aminogruppen), so daß dann eine Farbenanalogie der Perchlorate und Sulfate ganz unmöglich wäre.

Digitized by Google

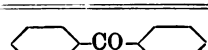
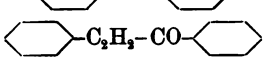
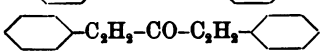
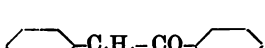
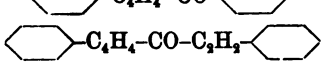
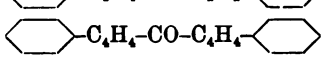
denen „überschüssige“ Säuremoleküle vorhanden sind, die Säuren im polymolekularen Zustand in Reaktion treten. Nach der Koordinationslehre ist diese Polymolekularität der Säuren so zu verstehen, daß das Wasserstoffatom eines Säuremoleküls als Anlagerungszentrum für die übrigen Moleküle dient.

Nachdem es uns so gelungen ist, ein einheitliches Konstitutionsbild aller Metallsalz- und Säureverbindungen der Ketone zu entwerfen, sollen im folgenden noch einige *Farbgesetze* der Halochromieverbindungen erörtert werden.

Die *$SnCl_4$-Verbindungen* der Ketone werden am besten in krystallisiertem Zustand miteinander verglichen; die Halochromiefarben der *Perchlorate* lassen sich nur in Lösung erkennen, da die festen Produkte meist einen zu starken Oberflächenglanz besitzen, um einen Farbenvergleich zu gestatten. Die *Sulfate* wurden ebenfalls nur in Lösung untersucht.

Zunächst einige Daten über den Einfluß der Äthylenlücken auf die Farbe der Halochromieverbindungen:

0,01 g Substanz, 2 ccm Eisessig, $^1/_2$ ccm konzentrierte H_2SO_4 bzw. $^1/_2$ ccm 70 prozentige Überchlorsäure.

	$SnCl_4$-Verbindung (pulverisiert)	$HClO_4$-haltige Lösung	H_2SO_4-haltige Lösung
	farblos	farblos	farblos
	gelb	grüngelb	grüngelb
	orangegelb	orangestichig gelb	orangestichig gelb
	orangefarben	gelborange	gelborange
	rotorange	satt blutrot	satt blutrot
	schwarz	undurchsichtig, violettstichig rot	undurchsichtig, violettstichig rot

Digitized by Google

Wir entnehmen dieser Tabelle, daß, entsprechend unserer Theorie, die Halochromieverbindungen mit Metallsalzen und Säuren demselben Farbgesetz gehorchen; dasselbe lautet:

Treten in eine Halochromieverbindung zwischen Benzolkern und Carbonylgruppe Äthylenlücken ein, so findet eine systematische Vertiefung der Farbe statt. Hierbei wirken hintereinandergeschaltete Äthylenlücken stärker bathochrom als verteilte.

Zur Feststellung der Wirkung der Methoxyle wollen wir zunächst die Halochromieerscheinungen methoxylhaltiger gesättigter, dann die Halochromieerscheinungen methoxylhaltiger ungesättigter Aldehyde und Ketone besprechen.

Die Methoxybenzaldehyde und Methoxybenzophenone ergeben folgendes Bild:

Methoxybenzaldehyde[1]			*Methoxybenzophenone*[2]	
0,03 g	$SnCl_4$-Verbindung	Lösung in 5 ccm konz. H_2SO_4	0,03 g	Lösung in 5 ccm konz. H_2SO_4
o	gelb	tiefgelb	o	orange
m	fast farblos	tiefgelb	m	tiefgelb
p	farblos	hellgelb	p	tiefgelb

Der Methoxylgruppe kommt also dann eine besonders starke bathochrome Wirkung zu, wenn sie in o-Stellung zum Carbonyl steht, in p-Stellung ist ihre Wirkung viel schwächer; die m-ständige OCH_3-Gruppe schließt sich bald mehr der o-, bald mehr der p-ständigen Gruppe an.

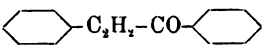
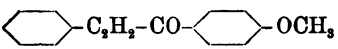
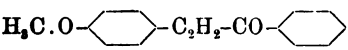
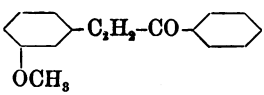
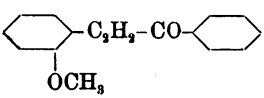
Interessant liegen die Verhältnisse bei den Methoxychalkonen:

---

[1]) Benzaldehyd selbst gibt eine farblose Verbindung mit $SnCl_4$ und löst sich mit grünstichig gelber Farbe in konz. H_2SO_4.

[2]) Die Lösung von Benzophenon in konz. H_2SO_4 ist nahezu farblos.

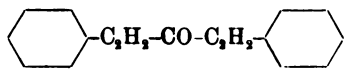
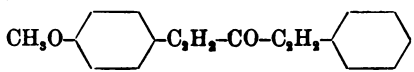
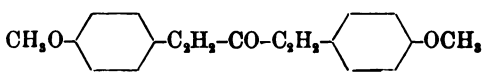
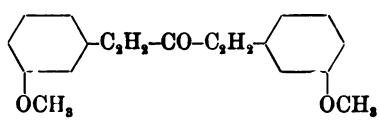
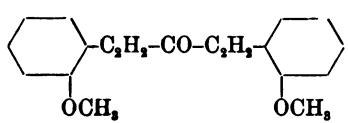
Digitized by Google

0,01 g Substanz	$SnCl_4$-Verbindung	mit HCl gesättigter Eisessig; 1 ccm	konz. H_2SO_4 1 ccm
	gelb	schwach grünstichig gelb	gelb
	gelb	gelb	orangegelb
	rotorange	orangegelb	rotorange; in dünner Schicht orangestichig gelb
	gelb	gelb	rotorange; in dünner Schicht grünstichig gelb
	rotorange	orangegelb	rotorange; in dünner Schicht orangestichig gelb

In Übereinstimmung mit dem Befund bei den Methoxybenzaldehyden und Methoxybenzophenonen konstatieren wir hier dann einen *geringfügigen* Einfluß des p-ständigen Methoxyls auf die Halochromiefarbe, wenn der substituierte Benzolkern in direkter Bindung mit dem Carbonyl steht. Ist aber zwischen das Carbonyl und den substituierten Benzolkern eine Äthylenlücke eingeschaltet, so ist die Wirkung des p-ständigen Methoxyls eine ganz erhebliche; das p-ständige Methoxyl stellt sich dann vollständig der o-ständigen Gruppe an die Seite, während die m-ständige Gruppe in ihrer Wirkung hinter die o- und p-ständige zurücktritt.

Diese Verschiebung in der Bedeutung der verschiedenen Stellungen des Methoxyls für die Halochromiefarben findet ihren Abschluß bei den Methoxydibenzalacetonen.

Digitized by Google

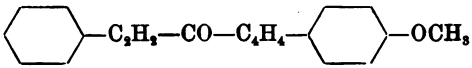
0,01 g Substanz	$SnCl_4$-Verbindung	konz. H_2SO_4 1 ccm	Lösung von H_2SO_4 in Eisessig[1]); 1 ccm	Lösung von $HClO_4$ in Eisessig[1]); 1 ccm	Eisessig, mit HCl gesättigt; 1 ccm
	orangegelb	rotorange	orangestichig gelb	orangestichig gelb	gelb
	rotorange	blutrot	blutrot	blutrot	orangerot
	schwarz	tiefrot; in dünner Schicht violett	undurchsichtig bordeauxrot	undurchsichtig bordeauxrot	tiefrot
	rotorange; gelbstichiger als die o-Verbindung	braunorange	rotorange	rotorange	gelborange
	rotorange	tiefrot; in dünner Schicht orange	blutrot	blutrot	orangerot

[1]) 4 Tropfen $HClO_4$ (70 prozentige wäßrige Lösung) bzw. konz. H_2SO_4 auf 1 ccm Eisessig.

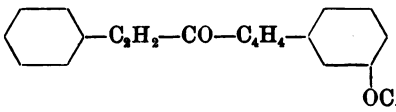
Digitized by Google

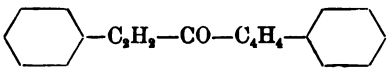
Die tiefsten Halochromiefarben finden wir jetzt bei der p-Dimethoxyverbindung, die wenigst tiefe beim m-Isomeren; den Übergang zwischen beiden vermittelt die o-Verbindung.

Die Einschaltung einer zweiten Äthylenlücke zwischen Carbonyl und substituierten Benzolkern ändert den Charakter der Erscheinungen nicht weiter. So ist das Perchlorat der p-Methoxyverbindung

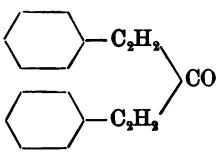


in Lösung rotstichig violett gefärbt, während die Perchloratlösungen der m-Methoxyverbindung

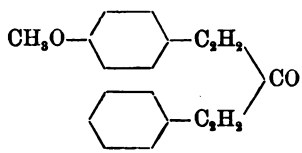


und des Grundkörpers  unter ganz den gleichen Bedingungen nur eine satt blutrote Farbe besitzen.

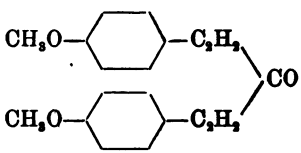
Die folgende kleine Tabelle, in der die Farben der *Perchlorat*lösungen [1]) einer Reihe ungesättigter Ketone angegeben sind, zeigt uns sehr schön die starke bathochrome Wirkung, welche p-ständigen Methoxylen dann zukommt, wenn sie sich in Benzolkernen befinden, die durch Äthylenlücken vom Carbonyl getrennt sind.



orangestichig gelb



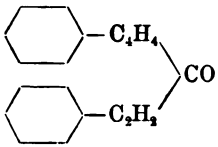
blutrot



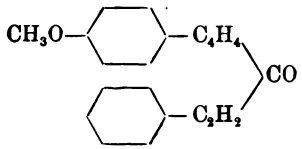
bordeauxrot

[1]) Die Farbenangaben beziehen sich auf Lösungen von je 0,01 g Substanz in 1 ccm Eisessig, denen 4 Tropfen 70 prozentiger $HClO_4$ zugesetzt wurden; gibt man zu den Eisessiglösungen statt 4 Tropfen $HClO_4$ 4 Tropfen H_2SO_4 hinzu, so erhält man genau die gleichen Farben!

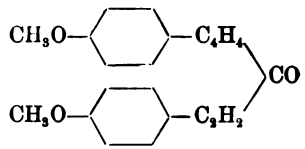
Digitized by Google



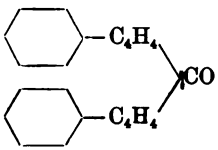
satt blutrot



rotstichig violett

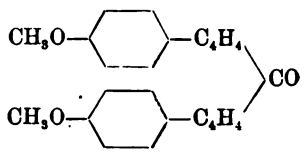


blauviolett



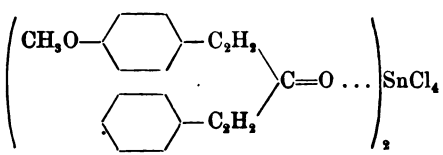
violettstichig rot

—

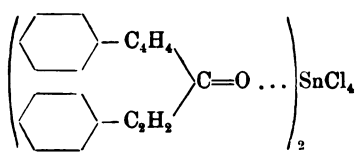


indigoblau

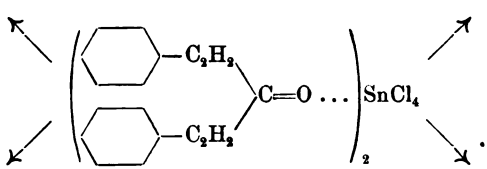
Sehr instruktiv ist in dieser Hinsicht auch eine Zusammenstellung von *$SnCl_4$-Verbindungen* ungesättigter Ketone; wir erkennen eine weitgehende Analogie in der bathochromen Wirkung von Äthylenlücken und p-ständigen Methoxylen:



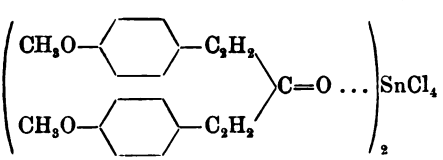
rotorange



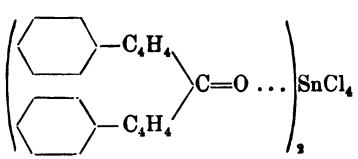
rotorange



orangegelb



schwarz



schwarz

Das wesentliche Ergebnis unserer Untersuchung über die Beeinflussung der Halochromieerscheinungen durch Methoxyle besteht nach alledem in der Feststellung des maßgebenden Einflusses, den die Art der Bindung

Digitized by Google

des substituierten Benzolkerns ausübt. Ist der substituierte Benzolkern direkt an Carbonyl gebunden, so hat das Methoxyl dann eine besonders starke bathochrome Wirkung, wenn es sich in o-Stellung, dann eine besonders schwache, wenn es sich in p-Stellung zum Carbonyl befindet; das m-ständige Methoxyl schließt sich in seiner Wirkung bald mehr der o-, bald mehr der p-ständigen Gruppe an. Ist der substituierte Benzolkern durch eine oder mehrere Äthylenlücken vom Carbonyl getrennt, so verschiebt sich der bathochrome Effekt zugunsten des p-ständigen Methoxyls; die o-ständige Gruppe tritt in ihrer Wirkung hinter die p-ständige zurück; die m-ständige hat nun den geringsten Einfluß.

Die bathochrome Wirkung des Methoxyls nimmt also bei den Verbindungen $R.CO.C_6H_4.OCH_3$ in der Richtung o → m → p, bei den Verbindungen $R.CO.(CH{=}CH)_n.C_6H_4.OCH_3$ in der davon verschiedenen Richtung p → o → m ab.

Es war von vornherein zu erwarten, daß die OH-Gruppen die Halochromieerscheinungen in der gleichen Weise beeinflussen wie die Methoxyle. In der Tat zeigen uns die folgenden Tabellen, daß wir bei den Oxyketonen, Oxyaldehyden und Oxysäuren auf dieselben Halochromieregeln stoßen, die wir von den Methoxyverbindungen her kennen.[1])

Oxybenzaldehyde

	$SnCl_4$-Verbindg.	H_2SO_4-Lösung	wäß. KOH und wäß. NH_3
o	gelb	orange	gelb
m	gelb	tiefgelb	gelb
p	farblos	hellgelb	farblos

Oxyacetophenone

	H_2SO_4-Lösung	wäß. KOH und wäß. NH_3
o	tiefgelb	gelb
m	tiefgelb	gelb
p	farblos	farblos

[1]) Alle hier angeführten Lösungsfarben beziehen sich auf streng vergleichbare Lösungen. Acetophenon, Benzophenon und Zimtsäure geben mit konz. H_2SO_4 fast farblose Lösungen. Xanthon gibt mit konz. H_2SO_4 eine blaßgelbe, Benzaldehyd eine grünstichig gelbe Lösung.

Digitized by Google

Oxybenzophenone [1])

	H_2SO_4-Verb.	wäß. NaOH oder wäß. NH_3
o	tiefgelb	tiefgelb
m	tiefgelb	tiefgelb (heller als bei o)
p	blaßgelb	farblos

Oxyxanthone [2])

	H_2SO_4-Lösung	Na-Salz Farbe
1-Oxy (o)	gelb	intensiv gelb
2-Oxy (m)	gelb	gelb
4-Oxy (m)	gelb	gelb
3-Oxy (p)	fast farblos	farblos

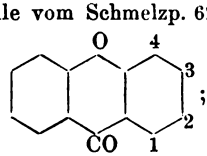
Oxyzimtsäuren

	H_2SO_4-Lösung	wäßriges KOH und wäßr. NH_3
o	gelb	gelb
m	blaßgelb	blaßgelb
p	orange	gelb

Von besonderem Interesse ist dabei die Tatsache, daß sich die Oxyxanthone ganz den Oxybenzophenonen und Oxyacetophenonen anschließen, was nur dann verständlich ist, wenn man annimmt, daß sich die Addenden an den Carbonylsauerstoff und nicht etwa an den ätherartig gebundenen Brückensauerstoff anlagern.

In obigen Tabellen sind außer den Farben der $SnCl_4$- und H_2SO_4-Verbindungen auch noch die Lösungsfarben der einzelnen Oxykörper in wäßrigem Alkali und wäßrigem Ammoniak angegeben. Aus der Gegenüberstellung von „Additionsfarben“ und „Salzfarben“ ergibt sich nun ohne weiteres die merkwürdige Tatsache, daß sich die beiden Farbenreihen weitgehend entsprechen, indem die Salz-

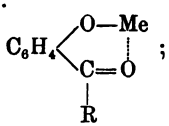
[1]) o-Verb.: Fast farblose Krystalle vom Schmelzp. 37—38°; m-Verb. farblose Täfelchen vom Schmelzp. 38°; p-Verb. farblose Krystalle vom Schmelzp. 62°.

[2]) 

; vgl. vor allem Kostanecki u. Rutishauser, Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 1652 (1892).

Digitized by Google

farben den gleichen Gesetzen gehorchen wie die Halochromieerscheinungen. Bei dem heutigen Stand unserer Kenntnisse läßt sich diese Parallelität wohl nur durch die Annahme erklären, daß in den Salzen das Metallatom koordinativ an den Carbonylsauerstoff gebunden ist, entsprechend der Formel:



wir hätten es dann bei den Salzen mit intramolekularen Halochromieverbindungen zu tun.

Die hier erörterten Gesetzmäßigkeiten der Halochromieerscheinungen ungesättigter Ketone und verwandter Verbindungen erinnern in mancher Beziehung an bekannte Tatsachen aus der Chemie der Triphenylmethanfarbstoffe. Die Aminofuchsonimine haben nach Baeyer[1]) sämtlich eine wenig voneinander abweichende braune bis orange Farbe. Behandelt man sie mit Säuren, so entstehen durch Addition von Säuremolekülen „unter enormer Farbvertiefung" die sog. Farbsalze, die nun je nach der Zahl und Stellung der Aminogruppen charakteristische Farbunterschiede zeigen.

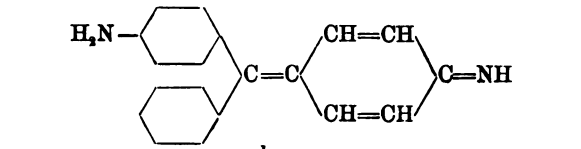
Genau das Gleiche haben wir aber bei den ungesättigten Methoxyketonen festgestellt; auch diese Verbindungen sind in ihrer gelblichen bis gelben Farbe nur wenig voneinander verschieden, geben aber, ähnlich wie die Fuchsonimine, mit Säuren tieffarbige, salzartige Additionsprodukte, deren Farbennuance je nach der Zahl und Stellung der Methoxyle charakteristisch wechselt.

Ein einfaches Beispiel möge das Gleichartige in der Farbsalzbildung und der Addition von Säuren an ungesättigte Methoxyketone veranschaulichen:

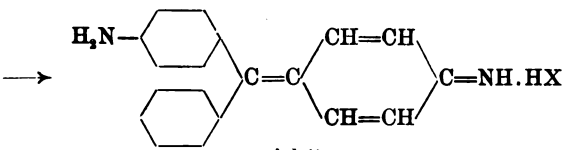
---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2878 (1904).

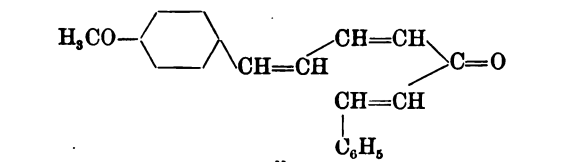
Digitized by Google



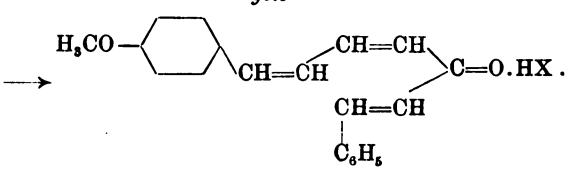
braun



violett



gelb



rotstichig violett

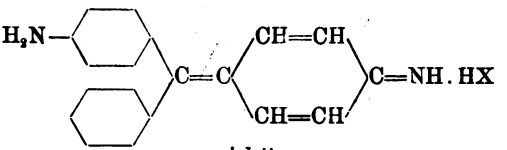
Dieser Vergleich zeigt uns sehr schön, daß wir in der Farbsalzbildung aus Fuchsoniminen eine ganz normale Halochromieerscheinung, und zwar eine solche von Ketiminen vor uns haben.[1]) Damit wird es auch verständlich, daß bei den Triphenylmethanfarbstoffen gerade die *p-ständige* Aminogruppe eine besonders starke bathochrome Wirkung ausübt. Bei diesen Farbstoffen (vgl. die obige Formel des Döbnerschen Violetts) ist nämlich der substituierte Benzolkern durch zwei Äthylenlücken von der Ketimingruppe getrennt. Von der Chemie der Halochromieverbindungen her wissen wir aber, daß der p-Substituent dann dem o- und m-Substituenten an bathochromer Wirkung überlegen ist, wenn zwischen Car-

[1]) Vgl. hierzu auch die bekannten Ausführungen von Baeyer u. Villiger, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1189, 3013 (1902); **36**, 2774 (1903); **37**, 597, 2848, 3191 (1904); **38**, 569, 1156 (1905).

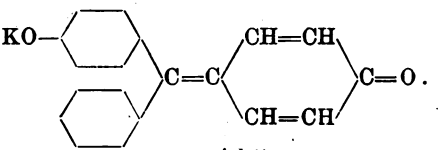
Digitized by Google

bonyl und substituierten Benzolkern Äthylenlücken eingeschaltet sind.

In diesem Zusammenhang darf wohl auch darauf hingewiesen werden, daß nach Baeyer[1]) Döbners Violett und das Kaliumsalz des p-Oxyfuchsons spektrochemisch fast identisch sind:



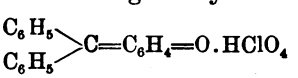
violett



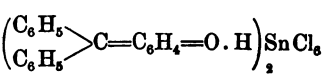
violett

Da nach unserem Befund Alkalisalze und Halochromieverbindungen der Oxyketone ganz allgemein identischen Farbgesetzen gehorchen (vgl. weiter oben), so deutet auch diese Tatsache auf den Charakter der Triphenylmethanfarbstoffe als Halochromieverbindungen hin.

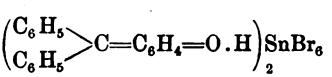
In einem ganz besonderen Zustande scheinen sich die freien Oxyfuchsone zu befinden. Fuchson und seine Oxyderivate Benzaurin und Aurin vereinigen sich als Ketone, wie die meisten übrigen Carbonylverbindungen, leicht mit Säuren. Folgende Salze der Fuchsonreihe konnten in gut krystallisierter Form isoliert werden:



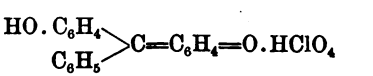
rot mit blauem Glanz



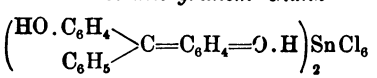
rot mit grünem Glanz



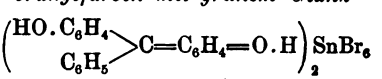
rot mit grünem Glanz



orangefarben mit grünem Glanz



orangefarben mit grünem Glanz



rot mit grünem Glanz

[1]) Diese Annalen **354**, 152 (1907).

Digitized by Google

$$HO.C_6H_4\!>\!C{=}C_6H_4{=}O.HClO_4 \qquad \left(HO.C_6H_4\!>\!C{=}C_6H_4{=}O.H\right)_2SnCl_6$$

dunkelrot mit grünem Glanz — *rot mit blauem Glanz*

$$\left(HO.C_6H_4\!>\!C{=}C_6H_4{=}O.H\right)_2SnBr_6.$$

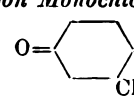
rot mit blauem Glanz

Man sollte nun erwarten, daß alle diese Verbindungen tieferfarbig als ihre Grundkörper sind. Das ist aber durchaus nicht der Fall. Zwar zeigen die Salze des Fuchsons gegenüber dem Fuchson selbst eine wenn auch geringe Farbvertiefung; in allen anderen Fällen aber sind die Salze weniger tieffarbig als ihre Grundkörper.[1]) *Bei der Addition von Säure an Benzaurin und Aurin tritt Farberhöhung und nicht Farbvertiefung ein.*[2]) Die freien Oxyfuchsone müssen sich also in ihrer Konstitution wesentlich von den gewöhnlichen ungesättigten Oxy- und Methoxyketonen unterscheiden. Darauf deutet auch schon ihre tiefe rote Farbe hin. Am einfachsten nimmt man an, daß die Fuchsone, bedingt durch intramolekulare Nebenvalenzabsättigung, chinhydronartig konstituiert sind; mit dieser Auffassung stehen alle bisher bekannten Eigenschaften der Oxyfuchsone in gutem Einklang.

Experimenteller Teil.

a) Kohlenwasserstoffverbindungen der Chinone.[3])

1. Verbindung von Monochlor-p-chinon mit Hexamethylbenzol,



$C_6(CH_3)_6$.

Monochlorchinon wurde nach der Vorschrift von Levy und Schultz dargestellt.[4]) Gelbes, krystallinisches Pulver vom Schmelzp. 57°.

[1]) Zum Farbenvergleich müssen die Salze pulverisiert werden.

[2]) Vgl. hierzu vor allem K. A. Hofmann, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 184 (1910), der schon das Perchlorat des Aurins beschrieben und auf die Farberhöhung hingewiesen hat.

[3]) Nach Versuchen von H. Mully.

[4]) Diese Annalen **210**, 138 (1881).

Digitized by Google

0,2683 g gaben 0,2719 g AgCl.

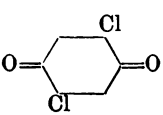
$C_6H_3ClO_2$ Ber. 24,89. Gef. 25,07 Proz. Cl.

Als eine Lösung von 0,14 g Monochlorchinon und 0,16 g Hexamethylbenzol (mol. Verh. 1:1) in wenig heißem Eisessig langsam erkaltete, schied sich ein Gemenge orangefarbener Nadeln und gelber Prismen aus; nun wurde die Hexamethylbenzol-Menge so lange vermehrt, bis (beim Molekularverhältnis 1:4) einheitliche große orangefarbene Nadeln auskrystallisierten. Schmelzpunkt nach dem Trocknen neben Natronkalk und Phosphorpentoxyd 99—103°. Bei längerer Aufbewahrung der Substanz tritt Zersetzung unter Aufhellung der Farbe ein.

0,1671 g gaben 0,0802 g AgCl.

Ber. 11,64. Gef. 11,87 Proz. Cl.

2. *Verbindung von 2,5-Dichlor-p-chinon mit Durol.*



$, 2\,C_6H_2(CH_3)_4.$

Darstellung des Dichlorchinons nach Ling.[1]) Gelbe Prismen vom Schmelzp. 158—161°:

1 Mol. (0,35 g) Dichlorchinon und 1 Mol. (0,27 g) Durol wurden zusammen aus wenig heißem Eisessig krystallisiert. Es schieden sich orangegelbe große Tafeln aus, vermengt mit gelben Prismen von Dichlorchinon. Erst auf Zusatz eines weiteren Moles (0,27 g) Durol gelang es, das Chinhydron einheitlich zu erhalten. Nach zweistündigem Trocknen neben Natronkalk und Phosphorpentoxyd im Vakuum schmolzen die Krystalle bei 82 bis 86°. Das Chinhydron ist nicht lange haltbar.

0,3381 g gaben 0,2226 g AgCl.

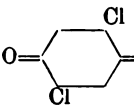
Ber. 15,93. Gef. 16,29 Proz. Cl.

---

[1]) Journ. Chem. Soc. **61**, 558 (1892).

Digitized by Google

3. Verbindung von 2,5-Dichlor-p-chinon mit Hexamethylbenzol.



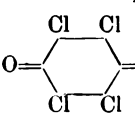
$C_6(CH_3)_6$.

Man überläßt eine Lösung von 0,35 g Dichlorchinon und 0,49 g Hexamethylbenzol (mol. Verh. 2:3) in wenig heißem Eisessig der langsamen Krystallisation. Es scheiden sich hellrote Nadeln aus, welche neben Natronkalk und Phosphorpentoxyd im Vakuum getrocknet werden. Schmelzp. 132—136°. Der Körper ist einige Tage lang im Exsiccator haltbar.

0,1858 g gaben 0,1549 g AgCl.

Ber. 20,91. Gef. 20,62 Proz. Cl.

4. Verbindung von Tetrachlor-p-chinon mit Hexamethylbenzol.



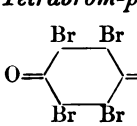
$C_6(CH_3)_6$.

Aus der dunkelrotbraunen Lösung von 0,49 g Chloranil und 0,32 g Hexamethylbenzol (mol. Verh. 1:1) in heißem Eisessig krystallisieren beim langsamen Erkalten feine, lange Nadeln von violettbrauner Farbe mit rostfarbigem Oberflächenglanz aus. Nach dem Trocknen in der üblichen Weise schmelzen die Krystalle bei 198 bis 202°. Das Chinhydron ist längere Zeit haltbar.

0,1476 g gaben 0,2072 g AgCl.

Ber. 34,76. Gef. 34,73 Proz. Cl.

5. Verbindung von Tetrabrom-p-chinon mit Hexamethylbenzol.



$C_6(CH_3)_6$.

Aus der dunkelrotbraunen Lösung von 0,50 g Bromanil und 0,32 g Hexamethylbenzol (mol. Verh. 1:1) in heißem Eisessig scheiden sich beim langsamen Erkalten

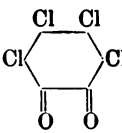
Digitized by Google

dunkelviolettbraune, feine Nadeln mit rostfarbigem Oberflächenglanz aus. Schmelzpunkt der getrockneten Krystalle 198—203°.

1. 0,1721 g gaben 0,2222 g AgBr.
2. 0,1469 g „ 0,1893 g AgBr.

Ber. 54,57. Gef. 1. 54,95 2. 54,84 Proz. Br.

6. Verbindung von Tetrachlor-o-chinon mit Benzol.[1])



Darstellung des Tetrachlor-o-chinons nach Jackson und Mac Laurin.[2]) Einzelheiten siehe in der Dissertation von H. Mully. Schmelzpunkt des reinen Produktes 129°.

0,1513 g gaben 0,2414 g AgCl.
0,3506 g „ 0,5602 g AgCl.

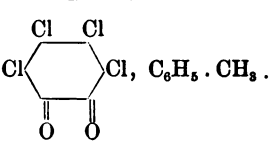
$C_6Cl_4O_2$ Ber. 57,70. Gef. 57,32; 57,40 Proz. Cl.

Man löst Tetrachlor-o-chinon in wenig kaltem Benzol (die Substanz ist ungemein leicht löslich) und stellt die Lösung in ein schwaches Vakuum neben Paraffin. Nach kurzer Zeit scheiden sich tiefrote Krystalle von der Farbe des freien Tetrachlor-o-chinons ab, welche auf gekühlten Tonplatten in einer Benzolatmosphäre kurze Zeit haltbar sind. Schmelzpunkt der Krystalle 37—42° an der Luft verwittern sie in wenigen Minuten.

1. 0,3363 g verloren im Vakuum 0,1645 g Benzol.
2. 0,3487 g „ „ „ 0,1677 g „

Ber. 48,75. Gef. 48,91; 48,09 Proz. Benzol.

7. Verbindung von Tetrachlor-o-chinon mit Toluol.



[1]) Siehe auch Cousin, Compt. rend. **129**, 967 (1899).
[2]) Am. Chem. Journ. **39**, 496 (1908).

Digitized by Google

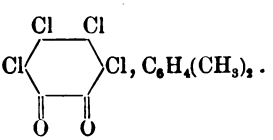
Aus der Lösung von Tetrachlor-o-chinon in reinem Toluol krystallisieren in einem schwach evakuierten Exsiccator neben Paraffin allmählich tiefrote, flache Nadeln aus.[1]) Sie sind in einer Toluolatmosphäre längere Zeit haltbar, an der Luft verwittern sie jedoch in wenigen Minuten. In der Farbe unterscheidet sich die Toluolverbindung nicht von freiem Tetrachlor-o-chinon; ihr Schmelzpunkt liegt bei 45—50°.

Die Substanz wurde in schwachem Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur zum Verwittern gebracht und dann bis zur Gewichtskonstanz im Trockenschrank auf 45° erwärmt.

0,2325 g verloren 0,0639 g Toluol.

Ber. 27,19. Gef. 27,48 Proz. Toluol.

8. Verbindung von Tetrachlor-o-chinon mit p-Xylol.



$, C_6H_4(CH_3)_2$.

Die Verbindung krystallisiert aus einer Lösung von Tetrachlor-o-chinon in p-Xylol im Vakuum neben Paraffin in tiefroten Prismen aus; sie werden etwa 3 Stunden lang auf Ton in einer Xylolatmosphäre getrocknet. In der Farbe unterscheidet sich dieses Chinhydron nicht von freiem Tetrachlor-o-chinon; es schmilzt unscharf bei 83°; an der Luft ist es nur einige Minuten lang haltbar.

0,2822 g gaben bei 45° einen maximalen Gewichtsverlust von 0,0862 g.

Ber. 30,15. Gef. 30,55 Proz. Xylol.

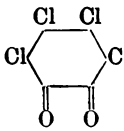
Das vollständig verwitterte Produkt schmolz bei 126—129°, zeigte also den Schmelzpunkt von Tetrachlor-o-chinon.

---

[1]) Jackson und Mac Laurin, Am. Chem. Journ. 38, 168 (1 907).

Digitized by Google

9. Verbindung von Tetrachlor-o-chinon mit Hexamethylbenzol.



, $C_6(CH_3)_6$.

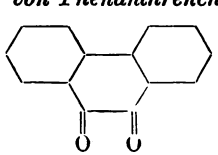
Gießt man die kaltgesättigten Eisessiglösungen von 0,25 g Tetrachlor-o-chinon und 0,16 g Hexamethylbenzol zusammen, so erhält man eine braunschwarze Flüssigkeit, aus der sich allmählich grünschwarze, feine Nadeln ausscheiden. Die Krystalle schmelzen nach dem Trocknen auf Ton neben Natronkalk und Phosphorpentoxyd im Vakuum bei 140—143°; sie sind nur kurze Zeit beständig und gehen nach und nach in ein weißes Pulver über.

Auf folgendem Wege wurde gezeigt, daß in der Additionsverbindung unverändertes Hexamethylbenzol enthalten ist. Die Verbindung wurde in verdünntem wäßrigen Alkali aufgeschlämmt; dann wurde etwas Zinkstaub zugegeben und das Ganze schwach erwärmt. Sobald die Reduktion beendet, die chinoide Komponente also in Lösung gegangen war, wurde der Niederschlag abgesaugt, auf Ton getrocknet und mit Äther ausgezogen. Beim Verdunsten des Äthers hinterblieb in guter Ausbeute eine weiße krystallinische Masse von Hexamethylbenzol, welche nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol farblose glänzende Blättchen vom Schmelzp. 162—163° bildete (Schmelzpunkt des Rohprodukts 162°). Das so zurückgewonnene Hexamethylbenzol gab mit p-Chloranil und Eisessig die charakteristische braunrote Lösung.

1. 0,1631 g gaben 0,2308 g AgCl.
2. 0,2203 g „ 0,3090 g AgCl.

Ber. 34,78. Gef. 1. 35,01 2. 34,70 Proz. Cl.

10. Verbindung von Phenanthrenchinon mit Hexamethylbenzol.



, $C_6(CH_3)_6$.

Digitized by Google

Aus der Lösung monomolekularer Mengen von Phenanthrenchinon und Hexamethylbenzol in heißem Eisessig scheiden sich bald gut ausgebildete orangefarbene Krystallnadeln aus, welche wie üblich getrocknet werden.

Das Additionsprodukt ist kaum tieferfarbig als das freie Phenanthrenchinon; es schmilzt bei 160—163°; an der Luft hält es sich längere Zeit unverändert.

0,3566 g verloren im Trockenschrank bei 100—110° 0,1527 g an Gewicht; Phenanthrenchinon verflüchtigt sich bei dieser Temperatur nicht.

Ber. 43,80. Gef. 42,82 Proz. Hexamethylbenzol.

Schmelzpunkt des Rückstandes 204°; es bleibt also reines Phenanthrenchinon zurück.

b) Molekülverbindungen der Nitrokörper.

1. Verbindung des s-Trinitrobenzols mit Toluol.[1])

$C_6H_3(NO_2)_3$, $C_6H_5.CH_3$.

Man läßt die hellgrünstichig gelbe Lösung des Trinitrobenzols in siedendem Toluol langsam erkalten. Es krystallisieren fast farblose (schwach gelbstichige) lange Nadeln aus, welche auf Ton, neben Toluol, im Exsiccator getrocknet werden. — Der Körper verwittert an der Luft ungemein rasch; er ist nur in einer Toluolatmosphäre haltbar.

0,6408 g (24 Stunden lang neben Toluol getrocknet) verloren im Vakuum über Paraffin 0,2083 g.

0,4786 g (über Nacht neben Toluol getrocknet) gaben einen Gewichtsverlust von 0,1437 g.

Ber. 30,16. Gef. 32,50; 30,03 Proz. Toluol.

2. Verbindung des s-Trinitrobenzols mit p-Xylol.

$C_6H_3(NO_2)_3$, $C_6H_4(CH_3)_2$.

Beim Abkühlen der heißen Lösung des Trinitrobenzols in p-Xylol krystallisieren hellgrünstichig gelbe

[1]) Die Verbindungen 1—7 dieses Abschnitts wurden von Herrn H. Mully, die übrigen von Frl. W. Jowleff hergestellt.

Digitized by Google

Nadeln aus, welche auf Ton in einer Xylolatmosphäre getrocknet werden. Die Verbindung verwittert rasch an der Luft.

0,8645 g gaben bei 45° einen Gewichtsverlust von 0,3010 g;
0,8681 g gaben bei 45° einen Gewichtsverlust von 0,2881 g.

Ber. 33,23. Gef. 34,82; 33,19 Proz. Xylol.

3. Verbindung des s-Trinitrobenzols mit Durol.

$C_6H_3(NO_2)_3$, $C_6H_2(CH_3)_4$.

Man läßt eine Lösung von 0,21 g Trinitrobenzol und 0,13 g Durol in wenig heißem Eisessig langsam erkalten. Ausscheidung gut ausgebildeter, grünstichig gelber Blättchen, welche neben Phosphorpentoxyd und Natronkalk im Vakuum getrocknet werden. Schmelzp. 92—98°.

0,2871 g gaben 31,3 ccm N (20,2°, 729 mm).

Ber. 12,10. Gef. 12,18 Proz. N.

4. Verbindung des s-Trinitrobenzols mit Hexamethylbenzol.

$C_6H_3(NO_2)_3$, $C_6(CH_3)_6$.

Aus einer Lösung von 0,21 g Trinitrobenzol und 0,16 g Hexamethylbenzol in wenig heißem Eisessig krystallisieren beim langsamen Erkalten gelbe Nadeln aus, welche häufig zu gekreuzten Büscheln vereinigt sind. Trocknen auf Ton neben Natronkalk und Phosphorpentoxyd im Vakuum. Schmelzp. 174—175°.

0,2065 g 21,2 ccm N (720,5 mm, 21,5°).

Ber. 11,20. Gef. 11,28 Proz. N.

5. Verbindung des s-Trinitrobenzols mit Stilben.

$2C_6H_3(NO_2)_3$, $C_6H_5.CH{=}CH.C_6H_5$.

Zur Darstellung dieses Additionsproduktes nimmt man zweckmäßig auf 1 Mol. Stilben $1^1/_2$ Mol. Trinitrobenzol. Aus der rein gelben, heißen Eisessiglösung der Komponenten scheiden sich beim langsamen Erkalten 1—2 cm lange, goldgelbe Nadeln ab, die häufig Durchkreuzungszwillinge bilden. Sobald etwa $^1/_3$ der angewandten Substanz auskrystallisiert ist, saugt man rasch

Digitized by Google

ab und bringt die Krystalle auf Ton neben Natronkalk und Phosphorpentoxyd ins Vakuum. Schmelzpunkt unscharf bei 107—110°.

0,1149 g 14,55 ccm N (709 mm, 18,5°).

Ber. 13,84 Gef. 13,83 Proz. N.

6. Verbindung des s-Trinitrobenzols mit Hexamethylstilben.

$C_6H_3(NO_2)_3$, $(CH_3)_3C_6H_2.CH{=}CH.C_6H_2(CH_3)_3$.

Hexamethylstilben wurde nach Elbs[1]) ausgehend von Pseudocumol und Chloralhydrat dargestellt. Feine weiße Nadeln vom Schmelzp. 159—161°.

Wegen der Schwerlöslichkeit des Hexamethylstilbens in Eisessig muß man zur Gewinnung des Additionsproduktes einen großen Überschuß an Trinitrobenzol anwenden. Man läßt die heiße Lösung von 0,13 g Hexamethylstilben und 0,85 g Trinitrobenzol in wenig Eisessig (mol. Verh. der Komponenten 1:8) langsam erkalten. Aus der roten Flüssigkeit scheiden sich zinnoberrote Prismen ab, welche wie üblich getrocknet werden. Schmelzp. 145—147° unter Dunkelrotfärbung.

0,2041 g 16,3 ccm N (726 mm, 17°).

Ber. 8,80. Gef. 8,98 Proz. N.

7. Verbindung von s-Trinitrobenzol mit p,p'-Dimethoxystilben.

$2C_6H_3(NO_2)_3$, $H_3CO.C_6H_4.CH{=}CH.C_6H_4.OCH_3$.

Die Darstellung des p,p'-Dimethoxystilbens geschah nach der Vorschrift von Elbs,[2]) ausgehend von Anisol und Chloralhydrat. Schmelzpunkt der farblosen Krystalle 212°.

Man läßt die tiefrote Lösung von 0,12 g Dimethoxystilben und 0,85 g Trinitrobenzol in siedendem Eisessig (mol. Verh. der Komponenten 1:8) langsam erkalten. Zunächst scheiden sich weiße Blättchen von Dimethoxystilben aus; diese sind nach 24stündigem Stehen wieder verschwunden und in schöne rote Nadeln des Additions-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 47, 51 (1893).

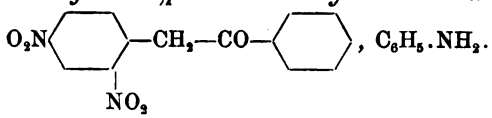
[2]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 47, 68 (1893).

Digitized by Google

produktes übergegangen. Sie schmelzen, im Vakuum neben Natronkalk und Phosphorpentoxyd getrocknet, bei 145—155° unter Zersetzung.

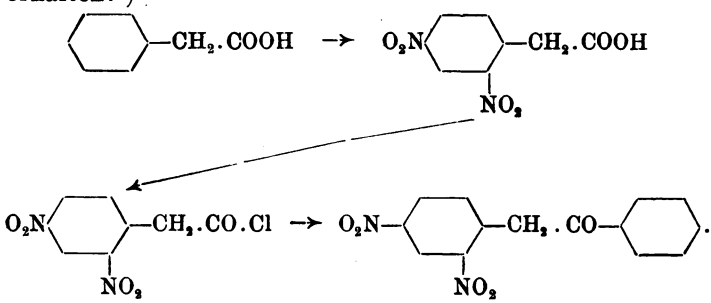
0,2288 g 25,5 ccm N (729 mm, 16°).
Ber. 12,60. Gef. 12,63 Proz. N.

8. Verbindung des o,p-Dinitrodesoxybenzoins mit Anilin.

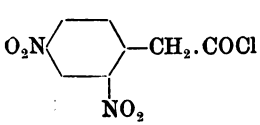


Darstellung des Dinitrodesoxybenzoins.

o,p-Dinitrodesoxybenzoin wurde auf folgendem Wege erhalten:[1])



Die Nitrierung der Phenylessigsäure erfolgte nach der Vorschrift von Gabriel und Meyer[2]) mit rauchender Salpetersäure; Schmelzpunkt der Dinitrophenylessigsäure 180°. Durch Lösen der Dinitrosäure in heißem Thionylchlorid, Verdunsten des überschüssigen Lösungsmittels und Waschen des Rückstands mit Äther wurde das *Chlorid*



[1]) Diese von Frl. Jowleff in ihrer Dissertation (Zürich 1911) beschriebene Darstellungsweise ist inzwischen auch von W. Borsche, diese Annalen **390**, 1 (1912), angegeben worden. Es sollen hier nur einige Daten zur Ergänzung der Borscheschen Angaben mitgeteilt werden.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **14**, 823 (1881).

Digitized by Google

erhalten; bräunlichgelbe Blättchen vom Schmelzp. 64 bis 65°. Eine Chlorbestimmung gab folgendes Resultat:

0,1225 g gaben 0,0685 AgCl.

	Ber. für $C_8H_5O_5N_2Cl$	Gef.
Cl	14,52	13,95

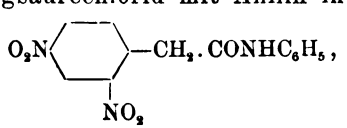
Die Umwandlung des Chlorids in Dinitrodesoxybenzoin geschah mit Benzol und Aluminiumchlorid. Das reine *Keton* bildet gelbliche, glänzende Nadeln vom Schmelzp. 135° (nach Borsche 135—136°), die mit alkoholischem Kali eine tiefviolette, mit alkoholischem Ammoniak eine violettrote Lösung geben. 0,01 g Substanz werden von $^1/_2$ ccm Anilin mit orangegelber, von $^1/_2$ ccm Dimethylanilin und geschmolzenem Diphenylamin mit orangeroter Farbe aufgenommen; geschmolzenes Acetanilid gibt eine blaß bräunlichgelbe Lösung.

Zur näheren Charakterisierung haben wir unseren Körper noch in das zugehörige *Oxim* verwandelt: Eine alkoholische Lösung von 1 Mol Dinitrodesoxybenzoin wurde mit 3 Molen salzsaurem Hydroxylamin 12 Stunden lang im Einschmelzrohr auf 130—140° erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen und der gelbe Niederschlag aus Alkohol umkrystallisiert. Gelbliche Nadeln vom Schmelzp. 137—139°, die mit alkoholischem Kali eine dunkelolivengrüne Lösung geben. Beim Erwärmen des Oxims mit alkoholischer Salzsäure bildet sich das Keton zurück.

0,1168 g gaben 14,8 ccm Stickgas bei 21° und 722 mm Druck.
0,0955 g „ 12,0 ccm „ „ 17° „ 724 mm „

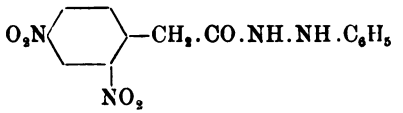
	Ber. für $C_{14}H_{11}O_5N_3$	Gef.	
N	14,00	13,98	14,09

Anhangsweise sei noch erwähnt, daß sich das Dinitrophenylessigsäurechlorid mit Anilin in das *Anilid*



mit Phenylhydrazin in das *Phenylhydrazid*

Digitized by Google



überführen läßt. Der erstere Körper bildet kleine gelbe Nadeln vom Schmelzp. 181—182°, die von alkoholischem Kali mit tiefgrünbrauner Farbe aufgenommen werden; der letztere besteht aus hellgelben, glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 174—176°, die sich in alkoholischem Kali undurchsichtig violett lösen.

Anilid:

0,1485 g gaben 19,0 ccm Stickgas bei 19° und 721 mm Druck.

	Ber. $C_{14}H_{11}O_5N_3$	Gef.
N	14,00	14,19

Phenylhydrazid:

0,1147 g gaben 18,3 ccm Stickgas bei 20° und 725 mm Druck.

	Ber. $C_{14}H_{12}O_5N_4$	Gef.
N	17,76	17,73

Darstellung des Additionsproduktes.

Aus einer Lösung des Dinitrodesoxybenzoins in *Anilin* scheiden sich neben P_2O_5 allmählich goldgelbe Blättchen vom Schmelzp. etwa 91° aus. An der Luft verwittert das Additionsprodukt nach einiger Zeit zu einem fast farblosen Pulver.

0,2481 g gaben 26,0 ccm Stickgas bei 21° und 701 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{10}O_5N_2, C_6H_5NH_2$	Gef.
N	11,08	11,22

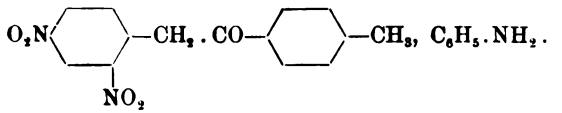
0,0821 g gaben, nach dem Behandeln mit verd. HCl und Trocknen des Rückstands bei etwa 80°, 0,0621 g Keton.

	Ber. für $C_{14}H_{10}O_5N_2, C_6H_5NH_2$	Gef
Keton	75,46	75,64

Aus den Lösungen des Dinitrodesoxybenzoins in o-Toluidin und Dimethylanilin krystallisiert beim Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur unverändertes Keton aus.

Digitized by Google

9. Verbindung des o,p-Dinitro-p'-methyldesoxybenzoins mit Anilin.



Darstellung des Dinitromethyldesoxybenzoins. Man schlämmt 4,5 g o,p-Dinitrophenylessigsäurechlorid in trocknem Schwefelkohlenstoff auf, gibt 5 g Toluol und nach und nach 10 g Aluminiumchlorid hinzu und läßt das Ganze 24 Stunden stehen.[1]) Dann erwärmt man das Reaktionsgemisch 6—8 Stunden lang auf dem Wasserbad und gießt es in angesäuertes Wasser. Sobald sich nach Zusatz von Benzol bei schwachem Erwärmen zwei klare Schichten gebildet haben, hebt man die obere ab und stellt sie ins Vakuum. Den Benzolrückstand verreibt man zur Entfernung öliger Bestandteile mit etwas Äther; dann preßt man ihn auf Ton ab und krystallisiert ihn aus Alkohol, der etwas HCl enthält, um. Die Ausbeute ist schlecht und sehr wechselnd.

Hellbräunlichgelbe Nadeln, die bei 135—136° schmelzen[2]); sie sind in Benzol und Alkohol gut löslich, in Ligroin lösen sie sich schwer.

0,1380 g gaben 12,0 ccm Stickgas bei 22° und 721 mm Druck.
0,0745 g „ 6,6 ccm „ „ 21° „ 731 mm „

	Ber. für $C_{15}H_{12}O_5N_2$	Gef.	
N	9,36	9,54	9,47

Bei einer Darstellung wurde das Dinitromethyldesoxybenzoin in Form hellgelber Blättchen bzw. flacher Nadeln vom Schmelzp. 95—96° erhalten; nach einigen Wochen betrug der Schmelzpunkt der Substanz 135 bis 136°, so daß Umlagerung in die normale Form eingetreten

[1]) Erwärmt man sofort, so tritt eine außerordentlich heftige Reaktion ein.

[2]) Eine Mischprobe des Dinitromethyldesoxybenzoins (F. = 135—136°) und des Dinitrodesoxybenzoins (F. = 135°) schmilzt bei etwa 114°, zeigt also starke Depression.

Digitized by Google

war. Alle Versuche, die Bildungsbedingungen der labilen Modifikation festzustellen, waren bisher vergeblich.

In seinen Farbenreaktionen entspricht das Dinitromethyldesoxybenzoin vollständig dem methylfreien Körper.

Darstellung des Additionsproduktes.

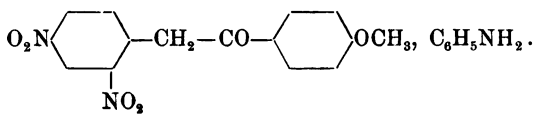
Aus einer konz. Lösung des Ketons in *Anilin* scheiden sich allmählich gelbe, blättchenförmige Nadeln aus, die bei 68° schmelzen; sie wurden zur Analyse auf Ton an der Luft getrocknet.

0,1128 g gaben bei vorsichtigem Erhitzen einen Gewichtsverlust von 0,0268 g.

Ber.: 23,66. Gef.: 23,76 Proz. Anilin.

Aus der orangefarbenen Lösung des Ketons in o-Toluidin krystallisiert beim Verdunsten unverändertes Keton aus.

10. Verbindung des o,p-Dinitro-p'-methoxydesoxybenzoins mit Anilin.



Darstellung des Ketons. Man schlämmt o,p-Dinitrophenylessigsäurechlorid in trocknem Schwefelkohlenstoff auf und gibt $1^1/_2$—2 Mol. Anisol hinzu und so viel Aluminiumchlorid, wie das Gesamtgewicht von Säurechlorid und Anisol beträgt. Nach etwa 12stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur erhitzt man das Reaktionsgemisch 6—8 Stunden lang auf dem Wasserbad und gießt es in Wasser. Man säuert an, fügt Benzol hinzu und erwärmt so lange, bis sich zwei klare Schichten gebildet haben. Die obere Schicht enthält das gesuchte Keton; durch Umkrystallisieren des Verdunstungsrückstandes aus Alkohol wird es in reiner Form gewonnen.

Durchsichtige, gelbliche Nadeln, die bei 101—103° schmelzen; sie sind spielend löslich in Aceton, gut löslich in Benzol, Alkohol und Äther; in Ligroin lösen sie sich nur wenig.

Digitized by Google

Die Farbenreaktionen dieses Ketons entsprechen denen der methoxylfreien Verbindung.

0,1022 g gaben 8,5 ccm Stickgas bei 17° und 717 mm Druck.
0,1006 g „ 7,9 ccm „ „ 20° „ 730 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{12}O_6N_2$	Gef.	
N	8,89	9,24	8,78

Darstellung des Additionsproduktes. Aus einer konz. orangefarbenen Lösung des Ketons in *Anilin* scheiden sich bei gewöhnlicher Temperatur allmählich gelbe, glänzende, blättchenförmige Nadeln ab; sie schmelzen unter vorhergehendem Sintern bei etwa 87°. An der Luft verwittern sie.

0,1333 g gaben bei vorsichtigem Erhitzen einen Gewichtsverlust von 0,0301 g.

Ber.: 22,74. Gef.: 22,58 Proz. Anilin.

Mit o-Toluidin gibt das Keton kein festes Additionsprodukt.

11. Verbindung des 2,4,6-Trinitrostilbens mit Benzol.

$C_6H_2(NO_2)_3.CH = CH.C_6H_5$, C_6H_6.

Darstellung des Trinitrostilbens und des Benzoladditionsproduktes siehe Pfeiffer und Monath.[1])

0,1740 g zeigten bei etwa 80° einen Gewichtsverlust von 0,0344 g

Ber.: 19,85. Gef.: 19,77 Proz. Benzol.

12. Verbindung des 2,4,6-Trinitrostilbens mit Anilin.

$C_6H_2(NO_2)_3.CH = CH.C_6H_5$, $C_6H_5.NH_2$.

Scheidet sich beim Erkalten der heißen Lösung des Trinitrostilbens in Anilin in schönen, orangeroten, blättchenförmigen Krystallen ab. Sie schmelzen bei 103 bis 105° und verwittern an der Luft in einigen Tagen zu einem gelben Pulver von Trinitrostilben.

0,1998 g gaben beim Behandeln mit wäßriger Salzsäure 0,1536 g Trinitrostilben.

Ber.: 77,21. Gef.: 76,88 Proz. Trinitrostilben.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1306 (1906).

Digitized by Google

13. Verbindung des 2,4,6-Trinitrostilbens mit Dimethylanilin.
$C_6H_2(NO_2)_3.CH = CH.C_6H_5$, $C_6H_5N(CH_3)_2$.

Die Verbindung krystallisiert aus einer Lösung des Trinitrostilbens in Dimethylanilin in violettbraunen Blättchen. Sie schmelzen gegen 120° und verwittern an der Luft allmählich.

0,1706 g gaben beim Erhitzen auf etwa 100° einen Gewichtsverlust von 0,0478 g.

Ber.: 27,75. Gef.: 28,02 Proz. Dimethylanilin.

14. Verbindung des 2,4,6-Trinitrostilbens mit o-Toluidin.
$C_6H_2(NO_2)_3.CH = CH.C_6H_5$, $C_6H_4(CH_3)NH_2$.

Entsteht beim Erkalten der heißen Lösung des Trinitrostilbens in o-Toluidin. Rote, glänzende Blättchen, die auf Ton an der Luft getrocknet werden; sie schmelzen bei etwa 120° zu einer roten Flüssigkeit; an der Luft verwittern sie allmählich zu einem gelben Pulver.

0,1230 g gaben beim Erhitzen einen Gewichtsverlust von 0,0313 g.

Ber.: 25,36. Gef.: 25,45 Proz. o-Toluidin.

c) Verbindungen der Ketone mit Zinnchlorid.[1])

1. Di-benzal(-p-)methoxyacetophenon-zinntetrachlorid.
$SnCl_4$, $2C_6H_5.CH = CH.CO.C_6H_4.OCH_3$, C_6H_6.

Benzal-p-methoxyacetophenon wurde nach Stockhausen und Gattermann[2]) durch Kondensation von Zimtsäurechlorid mit Anisol erhalten; es bildet hellgraustichig gelbe Nadeln vom Schmelzp. 107°. — Zur Darstellung des Additionsproduktes wurde zu einer Lösung des Methoxychalkons in absolutem Benzol eine Benzollösung von Zinntetrachlorid gegeben. Die Mengen der Komponenten betrugen bei Versuch I: 1 g Keton, 0,5 g $SnCl_4$ (mol. Verh. etwa 2,2:1), bei Versuch II: 0,6 g Keton, 0,5 g $SnCl_4$, bei Versuch III: 0,5 g Keton, 0,55 g $SnCl_4$. Die abgeschiedenen gelben, zum Teil etwas rötlich ge-

[1]) Nach Versuchen von Ph. Fischer.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 25, 3536 (1892).

Digitized by Google

färbten Krystalldrusen wurden mit absolutem Benzol gewaschen und auf Ton neben P_2O_5 getrocknet. Der Körper gibt bei etwa 105° eine dickflüssige Schmelze, sintert aber schon mehrere Grade vorher zusammen; bei höherer Temperatur tritt Gasentwicklung auf.

I. 0,1764 g gaben 0,1237 AgCl und 0,0306 SnO_2.
II. 0,1703 g „ 0,1183 AgCl „ 0,0292 SnO_2.
III. 0,1770 g „ 0,1182 AgCl „ 0,0317 SnO_2.

	Ber.	Gef.		
		I	II	III
Sn	14,60	13,67	13,51	14,11
Cl	17,42	17,34	17,17	16,51

2. *Di-(-o-)anisalacetophenon-zinntetrachlorid.*

$SnCl_4$, $2C_6H_4(OCH_3).CH = CH.CO.C_6H_5$.

Darstellung des Ketons. o-Anisalacetophenon wird am besten durch Methylieren des von Bablich und Kostanecki[1]) beschriebenen o-Oxybenzalacetophenons (gelbe Krystalle vom Schmelzp. 153°) erhalten. Man behandelt das Oxyketon bei 30—40° abwechselnd mit KOH (etwa 4 g KOH in 50 ccm H_2O) und Dimethylsulfat, bis auf Zusatz von KOH keine Rotfärbung mehr auftritt. Dann nimmt man das entstandene helle Öl mit Äther auf, trocknet die ätherische Lösung mit Pottasche und destilliert den Äther ab. Es hinterbleibt ein fast farbloses Öl, das beim Reiben bald erstarrt. Zur Reinigung erwärmt man das Rohprodukt mit Ligroin, in welchem es schwer löslich ist, und versetzt die heiße Aufschlämmung mit so viel Äther, daß eine klare Lösung entsteht. Beim Erkalten scheiden sich prächtige, schwach gelbstichige Nadeln aus, deren Schmelzpunkt bei 64—65° liegt. Der Körper ist leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, gut löslich in Methyl- und Äthylalkohol.

0,1583 g gaben 0,4668 CO_2 und 0,0829 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{14}O_2$	Gef.
C	80,67	80,42
H	5,88	5,86

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 233 (1896).

Digitized by Google

Bei der direkten Kondensation von Salicylaldehydmethyläther und Acetophenon (in alkoholischer Lösung mit NaOH) wird ein Gemenge von o-Methoxychalkon und o-Methoxybenzaldiacetophenon erhalten; durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol lassen sich die beiden Verbindungen voneinander trennen.

Das *o-Methoxybenzaldiacetophenon,* $C_6H_4(OCH_3)CH(CH_2.CO.C_6H_5)_2$, bildet weiße Nädelchen vom Schmelzp. 113 bis 114°, welche sich sehr leicht in Benzol und Chloroform, gut in Äther, Methyl- und Äthylalkohol lösen. Es gleicht in Zusammensetzung und Eigenschaften dem o-Oxybenzaldiacetophenon von Cornelson und Kostanecki.[1])

0,2092 g gaben 0,6121 CO_2 und 0,1127 H_2O.

	Ber. für $C_{24}H_{22}O_3$	Gef.
C	80,44	79,80
H	6,14	6,03

Darstellung des Additionsproduktes. Man gibt zu einer Lösung von 0,4 g des Ketons in möglichst wenig absolutem Benzol etwa 1 g wasserfreies Zinntetrachlorid. Beim Stehen der orangefarbenen Flüssigkeit im verschlossenen Gefäß scheidet sich allmählich ein rotes, krystallinisches Pulver ab, welches mit Benzol gewaschen und auf Ton neben P_2O_5 getrocknet wird.

Beim Erhitzen färbt sich der Körper bräunlich; er schmilzt gegen 135—136° zu einer roten Flüssigkeit. Beim Liegen an der Luft wird er bald harzig; kaltes Wasser zersetzt unter Zinnsäureabscheidung.

I. 0,2902 g gaben 0,2310 AgCl und 0,0591 SnO_2.
II. 0,2439 g gaben 0,1911 AgCl und 0,0504 SnO_2.

	Ber.	Gef.	
		I	II
Sn	16,15	16,05	16,29
Cl	19,27	19,68	19,37

3. Di-(m-)anisalacetophenon-zinntetrachlorid.
$SnCl_4$, $2C_6H_4(OCH_3).CH=CH.CO.C_6H_5$.

Darstellung des Ketons. m-Anisalacetophenon läßt sich sowohl durch Methylieren des m-Oxybenzalacetophenons,

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 240 (1896).

Digitized by Google

wie auch durch direkte Kondensation von m-Methoxybenzaldehyd mit Acetophenon erhalten. Die erstere Methode ist zur Darstellung größerer Substanzmengen vorzuziehen.

Eine warme Lösung von 8 g m-Oxybenzalacetophenon[1]) und 5 g KOH in 50 ccm Wasser (Temperatur 40—50°) wird so oft mit kleinen Mengen Dimethylsulfat geschüttelt, bis die über dem abgeschiedenen Öl befindliche Flüssigkeit sauer reagiert. Dann wird eine Lösung von 2 g KOH in wenig Wasser zugesetzt und das Ganze wiederum mit Dimethylsulfat durchgeschüttelt. Man wiederholt den abwechselnden Zusatz von Alkali und Dimethylsulfat so lange, bis die durch die Einwirkung des Dimethylsulfats entfärbte Flüssigkeit durch Alkali nicht mehr gelb gefärbt wird, verdünnt mit Wasser, zerstört das überschüssige Dimethylsulfat durch Erhitzen auf 60—70° und extrahiert das gebildete Methylderivat mit Äther.

Beim Verdunsten der mit Pottasche getrockneten ätherischen Schicht hinterbleibt ein dickes Öl, das beim Reiben nach und nach zu Krystallen von blättchenartigem Habitus erstarrt. Man preßt sie auf Ton ab, wäscht sie mit etwas Methylalkohol und krystallisiert sie aus heißem Methylalkohol um. Es scheiden sich schön gelbstichige Blättchen vom Schmelzp. 64° aus, die sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol und Äther, gut löslich in Methyl- und Äthylalkohol sind.

Zur Darstellung des m-Anisalacetophenons durch direkte Kondensation versetzt man eine Lösung von 10 g m-Methoxybenzaldehyd und 12 g Acetophenon in 100 g Alkohol mit 10 g 10prozentiger wäßriger Natronlauge, nimmt das abgeschiedene Öl nach 24 Stunden mit Äther auf und trocknet die ätherische Schicht mit Pottasche. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterbleibt ein Öl, welches nach einigen Tagen krystallinisch erstarrt; das Rohprodukt wird aus Methylalkohol umkrystallisiert.

[1]) Bablich und Kostanecki, Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 235 (1896).

Digitized by Google

o- und m-Anisalacetophenon haben fast den gleichen Schmelzpunkt, sind aber leicht von einander zu unterscheiden. Die o-Verbindung bildet feine, konzentrisch gruppierte Nadeln und löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotgelber Farbe; die m-Verbindung krystallisiert in schiefen Tafeln oder Blättchen, die sich in konz. Schwefelsäure hellgelb lösen. Eine Mischprobe der beiden Ketone schmilzt bei 45°, zeigt also erhebliche Depression.

0,2065 g gaben 0,6070 CO_2 und 0,1075 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{14}O_2$	Gef.
C	80,67	80,21
H	5,88	5,83

Darstellung des Additionsproduktes. Man löst 0,4 g m-Anisalacetophenon in äußerst wenig Benzol und gibt 0,4 g wasserfreies Zinntetrachlorid hinzu. Allmählich scheiden sich dann die gelben Krystalldrusen des gesuchten Additionsproduktes ab; sollten sich selbst nach stundenlangem Stehen keine Krystalle bilden, so sät man zweckmäßig einige Krystallsplitter einer bei einem früheren Versuch erhaltenen Substanzprobe ein. Die Krystalle werden von der Mutterlauge befreit und sofort im Reaktionsgefäß mit absolutem Benzol gewaschen.

Der Körper bildet gelbe, kompakte Krystalle, die sich beim Erhitzen rot färben und dann zwischen 100 bis 110° zu einer roten Flüssigkeit schmelzen. In seiner Farbe entspricht er weitgehend der $SnCl_4$-Verbindung des Benzalacetophenons. Er löst sich mit hellgelber Farbe in absolutem Alkohol; seine Lösung in siedendem Benzol ist tiefgelb gefärbt. Wasser zersetzt unter Zinnsäureabscheidung.

I. 0,1815 g gaben 0,1438 AgCl und 0,0380 SnO_2.
II. 0,2423 g „ 0,1900 AgCl „ 0,0499 SnO_2.

	Ber.	Gef.	
		I	II
Sn	16,15	16,50	16,23
Cl	19,27	19,60	19,40

Digitized by Google

4. Di-(p-)anisalacetophenon-zinntetrachlorid,
$SnCl_4, 2C_6H_4(OCH_3).CH{=}CH.CO.C_6H_5$.

p-Anisalacetophenon wurde in hellgelben Nadeln vom Schmelzp. 77—78° erhalten.[1]) — Zur Darstellung des Additionsproduktes läßt man die Komponenten in möglichst wenig Benzol aufeinander einwirken. Man gibt zu einer fast gesättigten Lösung von 0,5 g Keton in absolutem Benzol 1—1,5 g wasserfreies Zinntetrachlorid. Es entsteht sofort eine tieforangefarbene Flüssigkeit, aus der sich — bei Abschluß von Luftfeuchtigkeit — das Additionsprodukt allmählich in reichlicher Menge abscheidet; eventuell müssen Krystalle, die von einer früheren Darstellung herrühren, eingesät werden. Der Körper wird im Reaktionsgefäß schnell mit absolutem Benzol gewaschen und auf Ton neben P_2O_5 getrocknet.

Er bildet ein krystallinisches, orangerotes Pulver, welches außerordentlich zersetzlich ist und sich selbst im Exsiccator oberflächlich gelb färbt. An der Luft geht er schnell in ein orangerotes, klebriges Harz über; beim Erhitzen wird er zunächst weich und schmilzt dann bei etwa 105—110° zu einer tiefroten, fast undurchsichtigen Flüssigkeit. Alkohol und Eisessig verwandeln den Körper in eine gelbe Masse und lösen ihn dann klar auf; Wasser gibt bei gewöhnlicher Temperatur ein fast weißes Pulver; kocht man mit Wasser, so scheiden sich Zinnsäureflocken ab.

I. 0,1905 g gaben 0,1485 AgCl und 0,0381 SnO_2.
II. 0,2110 g „ 0,1629 AgCl „ 0,0423 SnO_2.

	Ber.	Gef. I	Gef. II
Sn	16,15	15,76	15,80
Cl	19,27	19,19	19,01

5. Di-(p-)anisalbenzalaceton-zinntetrachlorid,
$SnCl_4, 2C_6H_5.CH{=}CH.CO.CH{=}CH.C_6H_4.OCH_3$.

Die Darstellung des p-Anisalbenzalacetons erfolgte nach Baeyer und Villiger[2]); gelbe Nadeln vom Schmelz-

[1]) Darstellung siehe Pond und Schoffstall; Amer. Soc. **22**, 666 (1900). [2]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3022 (1902).

Digitized by Google

punkt 96,5°. — Wird eine Lösung von 0,9 g des Ketons in absolutem Benzol mit einer Benzollösung von 0,3 g Zinntetrachlorid versetzt, so scheidet sich das Additionsprodukt als harzige, allmählich krystallinisch werdende Masse ab. Man wäscht sie mit Benzol und trocknet sie im Vakuumexsiccator neben P_2O_5.

Der Körper bildet ein rotes, krystallinisches Pulver, welches einige Zeit lang an der Luft beständig ist. Er besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt; bei etwa 158° beginnt er zusammenzusintern, bei 172° ist er zu einer tiefroten Flüssigkeit geschmolzen. In absolutem Alkohol löst er sich mit gelber, in Eisessig mit schön oranger Farbe. Wasser gibt bei gewöhnlicher Temperatur ein gelbes Pulver, kocht man mit Wasser, so tritt völlige Zersetzung ein.

0,1650 g gaben 0,1200 AgCl und 0,0305 SnO_2.

	Ber.	Gef.
Sn	15,08	14,56
Cl	18,00	17,99

6. Di-di(-o-)anisalaceton-zinntetrachlorid,

$SnCl_4, 2\,CO(CH{=}CH.C_6H_4OCH_3)_2, C_6H_6$.

Die Darstellung des Di-o-anisalacetons erfolgte nach der Vorschrift von Baeyer und Villiger[1]) durch Kondensation von Aceton mit Salicylaldehydmethyläther. Leuchtend gelbe Blättchen vom Schmelzp. 123—124.° — Man gibt zu einer Lösung von 1 g Keton in absolutem Benzol eine Benzollösung von 0,3 g Zinntetrachlorid (mol. Verh. der Komponenten etwa 3:1). Es bildet sich eine dunkelrote Flüssigkeit, aus der sich bald orangerote Kryställchen absetzen; nach etwa 12 Stunden gießt man die Mutterlauge ab, wäscht den Rückstand mit Benzol und trocknet ihn auf Ton neben P_2O_5.

Die Farbe des Körpers ist rotstichiger als die des m-Isomeren. Er schmilzt bei 180° zu einer blutroten, fast undurchsichtigen Flüssigkeit. Alkohol löst mit hell-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3022 (1902).

Digitized by Google

gelber Farbe; Eisessig gibt in der Kälte eine gelborange, in der Wärme eine schön orangerote Lösung; kühlt man die heiße Eisessiglösung ab, so schlägt die Farbe wieder nach Gelborange um. Di-o-anisalaceton selbst löst sich in Eisessig nur mit grünstichig gelber Farbe; beim Erwärmen ändert sich die Farbe nicht. Die Eisessiglösung der $SnCl_4$-Verbindung des m-Dianisalacetons ist hellgelb gefärbt. Wasser verwandelt das Additionsprodukt in wenigen Minuten in eine gelbe Masse; kocht man mit Wasser, so scheiden sich Zinnsäureflocken ab.

I. 0,1917 g gaben 0,1168 AgCl und 0,0293 SnO_2.
II. 0,1356 g „ 0,0818 AgCl „ 0,0216 SnO_2.

	Ber.	Gef. I	Gef. II
Sn	12,84	12,05	12,55
Cl	15,32	15,07	14,92

7. *Di-di(-m-)anisalaceton-zinntetrachlorid*, $SnCl_4, 2\,CO(CH{=}CH.C_6H_4.OCH_3)_2$.

Di-m-anisalaceton wurde nach Baeyer und Villiger[1]) erhalten, indem zunächst Aceton mit m-Methoxybenzaldehyd zum m-Methoxybenzalaceton und dann letzteres mit einem zweiten Molekül des Aldehyds zum disubstituierten Aceton kondensiert wurde. Hellgelbe, strahlenförmig angeordnete Prismen vom Schmelzp. 55—56°. — Man gibt zu einer Lösung von 0,4 g Keton in absolutem Benzol eine Benzollösung von 0,4 g Zinntetrachlorid (mol. Verh. der Komponenten etwa 1:1). Es entsteht eine orangerote Lösung, aus der sich bald das Additionsprodukt in krystallinischer Form abscheidet; es wird schnell mit Benzol gewaschen und auf Ton neben P_2O_5 getrocknet.

Der Körper bildet ein krystallinisches, schön orangefarbenes Pulver; er ist tieferfarbig als das analog zusammengesetzte Additionsprodukt des Dibenzalacetons, aber weniger tief gefärbt als die $SnCl_4$-Verbindung des Di-o-anisalacetons. In kaltem Alkohol löst er sich mit

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3023 (1902).

Digitized by Google

hellgelber, in heißem Benzol mit tiefgelber Farbe; durch heißes Wasser wird er unter Zinnsäureabscheidung zersetzt. Beim Erwärmen im Schmelzpunktsröhrchen färbt sich der Körper schon unterhalb 100° tiefrot, gegen 170° gibt er eine tiefrote, fast undurchsichtige Schmelze.

Die Analyse einer 2 Stunden lang neben P_2O_5 getrockneten Substanzprobe stimmt am besten auf die Formel: $SnCl_4$, 2 Keton, C_6H_6.

0,2016 g gaben 0,1221 AgCl und 0,0320 SnO_2.

	Ber.	Gef.
Sn	12,84	12,51
Cl	15,32	14,98

Wird die Substanz 2 Tage lang im Vakuum neben P_2O_5 getrocknet, so besitzt sie die normale Zusammensetzung: $SnCl_4$ 2 Keton.

0,1808 g gaben 0,1190 AgCl und 0,0322 SnO_2.

	Ber.	Gef.
Sn	14,02	14,04
Cl	16,72	16,28

8. *Di-di(-p-)anisalaceton-zinntetrachlorid,*

$SnCl_4, 2\,CO(CH{=}CH.C_6H_4OCH_3)_2$.

Di-p-anisalaceton, dargestellt nach Baeyer und Villiger[1]), bildete hellgelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 129°. — Zur Darstellung des Additionsproduktes gibt man zu einer Lösung von Dianisalaceton in absolutem Benzol eine Benzollösung von Zinntetrachlorid; molekulares Verhältnis der Komponenten am besten 3:1. Es entsteht ein krystallinischer, schwarzer Niederschlag, der abfiltriert und auf Ton über P_2O_5 getrocknet wird.

Mit Wasser geht der Körper in eine schmutziggelbe Masse über, mit Aceton entsteht eine orangefarbene Lösung. Alkohol gibt ein rötliches Pulver, das sich allmählich klar auflöst. Schüttelt man den Körper mit Benzol, so färbt sich die Flüssigkeit gelb; beim Kochen bildet sich eine orangefarbene Lösung unter Abscheidung einer harzigen Masse.

[1]) a. a. O.

Digitized by Google

I. 0,1491 g gaben 0,1029 AgCl und 0,0260 SnO_2.
II. 0,1538 g „ 0,1052 AgCl „ 0,0270 SnO_2.

	Ber.	Gef. I	Gef. II
Sn	14,02	13,74	13,83
Cl	16,73	17,07	16,91

9. Di-dipiperonalaceton-zinntetrachlorid.

$SnCl_4, 2\,CO(.CH{=}CH.C_6H_3O_2CH_2)_2$.

Darstellung des Dipiperonalacetons nach F. Haber[1]); gelbe Nadeln vom Schmelzp. 185°. — Man löst 0,5 g Dipiperonalaceton in heißem, absolutem Benzol (der Körper ist relativ schwer löslich), läßt etwas erkalten und fügt 0,5 g Zinntetrachlorid hinzu. Es entsteht sofort ein schwarzer Niederschlag. Nach etwa 1 Stunde gießt man die Mutterlauge sorgfältig ab, bringt den Rückstand auf ein Filter, wäscht ihn gut mit absolutem Benzol und trocknet ihn zwischen zwei Tonplatten neben P_2O_5.

Der Körper wird an der Luft schnell braun bis orange; mit Wasser geht er in eine gelbe Masse über. Eisessig ändert die Farbe des Körpers nicht; die Eisessiglösung ist orangegelb gefärbt. Alkohol und Pyridin geben gelbe Pulver und gelbe Lösungen.

I. 0,2357 g gaben 0,1460 AgCl und 0,0393 SnO_2.
II. 0,1292 g „ 0,0787 AgCl „ 0,0214 SnO_2.

	Ber.	Gef. I	Gef. II
Sn	13,15	13,14	13,05
Cl	15,69	15,34	15,06

10. Di-benzalcinnamylidenaceton-zinntetrachlorid,

$SnCl_4, 2\,C_6H_5.CH{=}CH.CO.CH{=}CH.CH{=}CH.C_6H_5$.

Benzalcinnamylidenaceton, dargestellt nach Scholtz[2]), bildete hellgelbe Blättchen vom Schmelzp. 106°. — Man löst das Keton in absolutem Benzol und gibt auf 3 bis 4 Mol. desselben 1 Mol. Zinntetrachlorid, gelöst in abso-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 617 (1891).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 614 (1896).

Digitized by Google

lutem Benzol, hinzu. Es scheidet sich zunächst ein dunkelfarbenes Öl an den Wänden des Gefäßes ab, welches nach einigen Stunden krystallinisch erstarrt. Man wäscht das Reaktionsprodukt mit Benzol und trocknet es auf Ton neben P_2O_5.

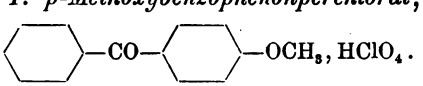
Kupferrote, glänzende, kleine Blättchen, die bei etwa 171° zu einer dunklen Flüssigkeit schmelzen; an der Luft lassen sie sich einige Minuten lang unverändert aufbewahren. Sie sind mit orangestichig gelber Farbe leicht löslich in Eisessig; in Benzol lösen sie sich mit gelber Farbe. Wasser verwandelt den Körper in eine etwas klebrige, gelbe Masse; beim Kochen mit Wasser tritt völlige Zersetzung ein. Gibt man zum Additionsprodukt wenig absoluten Alkohol, so bilden sich rein gelbe, glänzende Blättchen, die im Vakuumexsiccator (auch an der Luft) allmählich wieder eine kupferrote Farbe annehmen. Ähnlich wie gegen Äthylalkohol verhält sich der Körper gegen Methylalkohol, Äthylacetat und Aceton. Wahrscheinlich entstehen in all diesen Fällen ternäre Molekülverbindungen, die allerdings mit freiem Benzalcinnamylidenaceton verunreinigt sind.

0,0940 g gaben 0,0184 SnO_2.
0,1570 g „ 0,1148 AgCl.

	Ber.	Gef.
Sn	15,23	15,43
Cl	18,18	18,08

d) Perchlorate und Halogenostanneate der Ketone.[1])

1. p-Methoxybenzophenonperchlorat,



p-Methoxybenzophenon läßt sich bequem nach der Vorschrift von Gattermann, Erhardt und Maisch[2])

[1]) Verbindungen 1—14 und Verbindung 24 sind von H. Mully, die übrigen (15—23) von P. Monti dargestellt worden.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 1204 (1890).

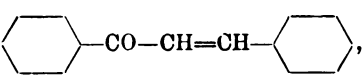
Digitized by Google

darstellen. — Harte, farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 60—62°.

Man trägt in geschmolzenes p-Methoxybenzophenon (1 Mol.) 70 prozentige Überchlorsäure ein (etwa 3 Mol.). Aus der dunklen Flüssigkeit scheiden sich nach 4 bis 5tägigem Stehen neben Natronkalk und Phosphorpentoxyd im Vakuum große, schmutzig gelbbraune Krystalle aus, welche auf vorgetrockneten Tonplatten abgepreßt und im Vakuum neben Natronkalk und Phosphorpentoxyd getrocknet werden. Das so dargestellte Perchlorat ist so zerfließlich, daß es nicht weiter gereinigt werden kann.

0,5068 g gaben 0,2406 AgCl.[1])
Ber. 11,35; Gef. 11,75 Proz. Cl.

2. *Benzalacetophenonperchlorat,*



Eine kaltgesättigte Lösung von etwa 1 g Benzalacetophenon in Eisessig wurde mit einem Überschuß von 70prozentiger Überchlorsäure versetzt. Beim Stehen im Vakuum neben Natronkalk und Phosphorpentoxyd schieden sich bald reingelbe feine Kryställchen aus, die auf vorgetrockneten Tonplatten im Vakuum neben Natronkalk und Phosphorpentoxyd getrocknet wurden.

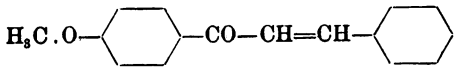
Die Krystalle halten sich nur 5—6 Tage unverändert; sie färben sich bei 92—96° dunkel unter Zersetzung.

0,2918 g (getrocknet wie oben angegeben, bis der tägliche Gewichtsverlust nur noch klein war) gaben 0,1386 AgCl.
Ber. 11,49; Gef. 11,75 Proz. Cl.

[1]) Die Analysen der Perchlorate wurden allgemein so durchgeführt, daß die Substanzen im Einschmelzrohr mit rauchender Salpetersäure und Silbernitrat bei 280—300° zersetzt wurden; dann wurde das gebildete AgCl abfiltriert und gewogen.

Digitized by Google

3. Benzal-p-methoxyacetophenonperchlorat,

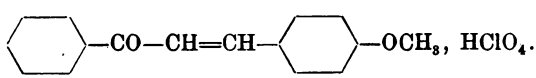


Das Keton wurde aus Zimtsäurechlorid und Anisol dargestellt.[1]) Farblose Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 106—107°.

Man setzt zu einer Lösung von 4,5 g des Ketons in möglichst wenig Eisessig 8 g 70prozentige Überchlorsäure. Aus der gelben Flüssigkeit scheiden sich im Vakuum neben Natronkalk und Phosphorpentoxyd allmählich orangegelbe Krystalle aus, welche wie üblich getrocknet werden. Schmelzp. 63—78°.

0,1597 g gaben 0,0681 AgCl.
Ber. 10,47; Gef. 10,55 Proz. Cl.

4. p-Methoxybenzalacetophenonperchlorat,



Darstellung des Ketons aus Anisaldehyd und Acetophenon.[2]) Feine hellgelbe Nadeln vom Schmelzp. 77 bis 78°.

Man versetzt eine kalt gesättigte Lösung von 2 g Keton in Eisessig mit 3,6 g 70prozentiger Überchlorsäure. Nach wenigen Minuten erstarrt das Ganze zu einem Brei feiner orangeroter Nadeln. Absaugen und Trocknen wie üblich. — Die orangeroten Krystalle zeigen einen intensiv blauen Oberflächenschimmer; Schmelzpunkt 103—107°. Bei längerem Aufbewahren Zersetzung unter Änderung der Farbe nach Violett.

0,2788 g gaben 0,1163 AgCl.
Ber. 10,47; Gef. 10,32 Proz. Cl.

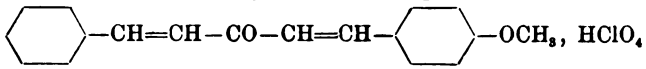
---

[1]) Stockhausen und Gattermann, Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 3536 (1892).

[2]) Baeyer und Villiger, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3022 (1902).

Digitized by Google

5. p-Methoxydibenzalacetonperchlorat,



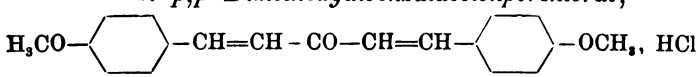
Darstellung des Ketons aus Benzalaceton und Anisaldehyd.[1]) Hellgelbe, warzenförmig gruppierte Nadeln vom Schmelzp. 96°.

Man fügt zu einer kaltgesättigten Lösung von 1 g Keton in Eisessig 1,6 g 70 prozentige Überchlorsäure Aus der blutroten Lösung scheiden sich im Vakuum neben Natronkalk und Phosphorpentoxyd violette Nadeln mit stark blauer Oberflächenfarbe aus. Schmelzpunkt der wie üblich getrockneten Krystalle 123—125°.

0,3453 g gaben 0,1382 AgCl.

Ber. 9,73; Gef. 9,90 Proz. Cl.

6. p,p'-Dimethoxydibenzalacetonperchlorat,



Darstellung des Ketons aus Aceton und Anisaldehyd.[1]) Blaßgelbe Blättchen vom Schmelzp. 128—131°.

Man fügt zu einer Lösung von 1 g Keton in Eisessig 1,5 g 70prozentige Überchlorsäure und läßt die fluorescierende, karminrote Flüssigkeit im Vakuum stehen. Die abgeschiedenen Krystalle werden mit etwas kaltem Eisessig gewaschen und auf Ton, wie üblich, getrocknet. — Die frisch hergestellten Krystalle haben eine violettschwarze Grundfarbe und grünen Oberflächenglanz; sie sind nur kurze Zeit haltbar; bei 160—162° im Kapillarröhrchen Zersetzung. Durch Erwärmen des Perchlorats mit Wasser, Ausäthern der Flüssigkeit, Verdunsten des Äthers und Umkrystallisieren des Rückstands kann man das Dianisalaceton leicht in guter Ausbeute zurückgewinnen.

a) Krystalle nicht mit Eisessig gewaschen; 0,1653 g gaben 0,0646 AgCl.

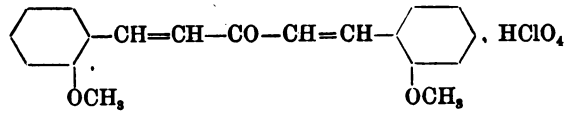
b) Krystalle mit Eisessig gewaschen; 0,1994 g gaben 0,0725 AgCl.

Ber. 8,99; Gef. a) 9,67 b) 9,00 Proz. Cl.

[1]) Baeyer und Villiger, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3022 (1902).

Digitized by Google

7. *o,o'-Dimethoxydibenzalacetonperchlorat,*

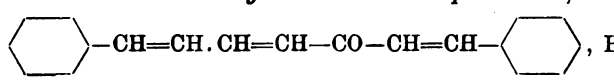


Darstellung des Ketons aus Aceton und Salicylaldehydmethyläther.[1]) Krystalle vom Schmelzp. 124°.

Eine Lösung von 1 g Keton in wenig Eisessig wird mit 1,5 g 70prozentiger Überchlorsäure versetzt. Aus der blutroten Flüssigkeit scheiden sich bald Krystalle ab, die abgesaugt, mit wenig Eisessig gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Violettes Krystallmehl mit intensiv käfergrüner Oberflächenfarbe, vergleichbar den Fuchsinkrystallen. Durch Zersetzen des Perchlorats mit Wasser wird unverändertes Keton erhalten.

0,2284 g gaben 0,0837 AgCl.
Ber. 8,99; Gef. 9,07 Proz. Cl.

8. *Cinnamylidenbenzalacetonperchlorat,*



Das Keton wurde abweichend von der üblichen Darstellungsweise durch Kondensation von Benzalaceton mit Zimtaldehyd erhalten. In eine Lösung von 10 g Benzalaceton[2]) und 12 g Zimtaldehyd in 40 ccm Alkohol wurden 5 g 10prozentige Natronlauge eingetragen. Die Flüssigkeit färbte sich sofort dunkel; nach wenigen Minuten hatte sich ein braunes Öl abgeschieden, welches allmählich krystallinisch erstarrte. Umkrystallisieren des Rohprodukts aus Methylalkohol; reingelbes Krystallpulver vom Schmelzp. 107,5—108,5°; Ausbeute gut.

Zur Darstellung des Perchlorats gibt man zu einer Lösung von 1 Mol. Keton in wenig Eisessig 3 Mol. 70prozentige Überchlorsäure. Aus der blutroten Flüssigkeit scheiden sich im Vakuum bordeauxfarbene, glänzende,

[1]) Baeyer u. Villiger, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3022 (1902).
[2]) Darstellung s. Vorländer, diese Annalen **294**, 275 (1897).

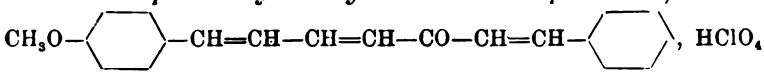
Digitized by Google

warzenförmig gruppierte Nadeln aus; sie werden abgesaugt und wie üblich getrocknet. Im trockenen Zustande besitzen sie einen schwachen grünen Oberflächenglanz; sie schmelzen unter Zersetzung bei 156—163°.

0,3485 g gaben 0,1361 AgCl.

Ber. 9,85; Gef. 9,66 Proz. Cl.

9. p-Methoxycinnamylidenbenzalacetonperchlorat,



Zur Darstellung des p-Methoxycinnamylidenbenzalacetons wurde der von Thiele und Giese[1]) beschriebene p-Methoxyzimtaldehyd mit Benzalaceton kondensiert. Über die Gewinnung des p-Methoxyzimtaldehyds siehe die Angaben in der Dissertation von H. Mully.[2])

Molekulare Mengen von p-Methoxyzimtaldehyd[3]) und Benzalaceton wurden in der 5—10fachen Menge Alkohol gelöst; dann wurde die Lösung mit 10 prozentiger Natronlauge versetzt (auf je 1 g Aldehyd $^1/_2$ g Natronlauge). Die Flüssigkeit färbte sich sofort dunkel und schon nach 5—10 Minuten setzte sich ein braunes Öl ab, welches nach etwa 2 Stunden zu einem Krystallkuchen erstarrte. Rohausbeute 40—50 Proz. des angewandten Aldehyds. Umkrystallisieren aus Methylalkohol unter Zusatz von Tierkohle. — Das reine Keton bildet ein feinkrystallinisches, reingelbes Pulver vom Schmelzpunkt 115—116°, welches in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich ist; schwer löslich in Ligroin.

Methoxylbestimmung nach Zeisel unter Zusatz von Phenol.[4])

0,2835 g gaben 0,2230 AgJ.

	Ber. für $C_{20}H_{18}O_2$	Gef.
Methoxyl	10,69	10,39

Darstellung des Perchlorats. Aus der intensiv blauvioletten Lösung von 2 g Keton und 3 g 70prozentiger

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 842 (1903).

[2]) Zürich 1915.

[3]) Die Versuche wurden mit je 1—4 g Aldehyd ausgeführt.

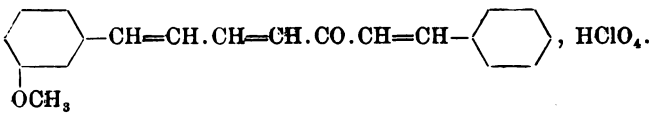
[4]) Weishut, Monatsh. **33**, 1165 (1912).

Digitized by Google

Überchlorsäure in wenig Eisessig krystallisieren nach kurzer Zeit stahlblaue Nadeln mit sehr schwachem, grünem Oberflächenglanz aus, welche im Vakuum in der üblichen Weise getrocknet werden. Schmelzp. 133—147° unter Zersetzung.

0,2281 g gaben 0,0839 AgCl.
0,2217 g „ 0,0812 AgCl.
Ber. 9,09; Gef. 9,10; 9,06 Proz. Cl.

10. m-Methoxycinnamylidenbenzalacetonperchlorat,



Zur Darstellung des m-Methoxycinnamylidenbenzalacetons methyliert man m-Oxybenzaldehyd mit Dimethylsulfat zum m-Methoxybenzaldehyd und kondensiert letzteren mit Acetaldehyd zum m-Methoxyzimtaldehyd; den m-Methoxyzimtaldehyd vereinigt man mit Benzalaceton zu dem gesuchten Keton.

Die Methylierung des m-Oxybenzaldehyds geschieht wie üblich.

Darstellung des m-Methoxyzimtaldehyds. Zur Lösung von 40 g m-Methoxybenzaldehyd in 300 ccm Alkohol werden 1500 ccm dest. Wasser, 40 g Acetaldehyd und 25 g 10 prozentige Natronlauge gegeben. Dann wird das Reaktionsgemisch in einer gut verschlossenen Flasche 7 Tage lang auf der Schüttelmaschine geschüttelt und schließlich 24 Stunden lang auf 30—35° erwärmt. Nach Ablauf dieser Zeit säuert man die Flüssigkeit mit Essigsäure schwach an, sättigt mit Kochsalz und nimmt den Aldehyd mit Äther auf. Beim Verdunsten des Äthers — nach dem Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat — hinterbleibt ein dunkelgelbes, dickflüssiges Öl, das mehrmals sorgfältig im Vakuum fraktioniert wird. Die Hauptmenge des gesuchten Aldehyds ist bei 11 mm Druck in der mittleren Fraktion von 160—180° enthalten. Man erhält schließlich ein schwach gelbes Öl, das in

Digitized by Google

einer Kältemischung durch Reiben der Gefäßwände mit einem Glasstab zum Erstarren gebracht werden kann.

Das krystallinisch erstarrte Öl wird auf gut vorgekühlten Tonplatten abgepreßt und im Exsiccator im Eisschrank aufbewahrt. Zur Reinigung löst man das gelblich weiße, schon bei Zimmertemperatur schmelzende Pulver in dem halben Volumen Alkohol und kühlt die Lösung in einer Kältemischung ab. Sollte auf diese Weise keine Krystallisation erfolgen, so impft man mit einer Spur unreiner Substanz. Der Schmelzpunkt des Aldehyds liegt nach einmaliger Krystallisation bei 37° (Erweichungspunkt 25°). Rohausbeute 10—12 Proz. des Ausgangsmaterials.

Zur Feststellung seiner Formel wurde der Aldehyd in sein Phenylhydrazon verwandelt. 0,5 g des Aldehyds wurden in wenig Alkohol gelöst; dann wurde die berechnete Menge Phenylhydrazin hinzugefügt und das Reaktionsgemisch 10 Minuten lang auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Erkalten krystallisierten gelbe Warzen aus, welche durch Umkrystallisieren aus 70 prozentigem Alkohol gereinigt wurden. Rohausbeute 0,55 g. Schmelzpunkt des reinen *Phenylhydrazons* 105—106°.

0,1660 g Phenylhydrazon gaben 16,8 ccm Stickgas bei 20° und 729 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{16}ON_2$	Gef.
N	11,11	11,31

Darstellung des m-Methoxycinnamylidenbenzalacetons. Man fügt zu einer Lösung von 4 g m-Methoxyzimtaldehyd und 3,7 g Benzalaceton in 8—10 g Alkohol 4 g 10 prozentige wäßrige Natronlauge und läßt das Ganze verschlossen stehen. Es scheidet sich dann allmählich ein dunkles Öl ab, welches beim Abkühlen in Eis krystallinisch erstarrt. Zur Reinigung krystallisiert man das Rohprodukt zuerst aus Methylalkohol, dann aus Tetrachlorkohlenstoff und zuletzt wieder aus Methylalkohol um. Das reine Keton bildet schöne, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 99—101°; es ist sehr leicht löslich in Eis-

Digitized by Google

essig, Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Aceton und Essigester, leicht löslich in Äther und heißem Äthyl- und Methylalkohol, fast unlöslich in Ligroin.

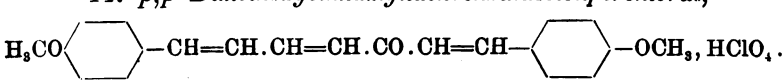
I. 4,726 mg gaben 14,38 CO_2 und 2,64 H_2O.
II. 4,530 mg „ 13,795 CO_2 „ 2,48 H_2O.
III. 4,265 mg „ 13,00 CO_2 „ 2,395 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{18}O_2$	Gef. I	II	III
C	82,72	82,99	82,05	83,13
H	6,26	6,25	6,13	6,28

Darstellung des Perchlorats. Man gibt zu einer Lösung von 0,5 g Keton in wenig Eisessig 0,8 g 70prozentige Überchlorsäure und stellt die tief blutrote Flüssigkeit ins Vakuum neben Natronkalk und Phosphorpentoxyd. Nach 1—2 Stunden ist die Flüssigkeit mit violettschwarzen feinen Krystallen erfüllt, welche mit ganz wenig Eisessig gewaschen und in gewohnter Weise getrocknet werden. Im trocknen Zustand zeigen die Krystalle grünen Oberflächenglanz; sie schmelzen unter Zersetzung bei 155—157°.

0,1992 g gaben 0,0747 AgCl.
Ber. 9,45; Gef. 9,28 Proz. Cl.

11. p,p'-Dimethoxycinnamylidenbenzalacetonperchlorat,



Darstellung des Ketons. Man versetzt eine Lösung von 1,85 g p-Methoxyzimtaldehyd und 2,14 g Anisalaceton[1]) in 20 ccm Alkohol mit 1 g 10prozentiger wäßriger Natronlauge. Nach 2stündigem Schütteln scheiden sich gelbe Krystalle aus, welche auf Ton im Vakuum getrocknet werden. Durch vorsichtiges Verdünnen der Mutterlauge mit Wasser kann man noch eine zweite Krystallisation erhalten. Rohausbeute etwa 3 g. Aus Alkohol umkrystallisiert bildet das Keton schöne, hellgelbe, warzenförmig angeordnete Krystalle

[1]) Baeyer u. Villiger, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1192 (1902).

Digitized by Google

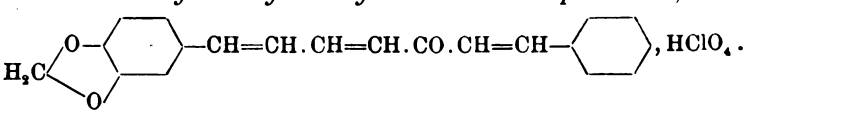
oder goldgelbe, speerförmige Gebilde; beide Formen schmelzen bei 146—148°. Das Keton ist sehr leicht löslich in Eisessig, Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, leicht löslich in heißem Methyl- und Äthylalkohol, kaum löslich in Ligroin.

4,765 mg gaben 2,78 H_2O und 13,73 CO_2.

	Ber. für $C_{21}H_{20}O_3$	Gef.
C	78,76	78,58
H	6,30	6,53

Darstellung des Perchlorats. Versetzt man eine konz. Eisessiglösung des Ketons (1 Mol.) mit 70prozentiger Überchlorsäure (3 Mol.), so färbt sie sich tief blauviolett. Im Vakuum neben Natronkalk und Phosphorpentoxyd scheiden sich aus der Flüssigkeit dunkel blauviolette Nadeln aus, welche in trockenem Zustand fast schwarz erscheinen und einen grünen Oberflächenglanz besitzen. Das Perchlorat hält sich im Vakuum nur 1—2 Tage; an der Luft zieht es Feuchtigkeit an und wird missfarbig. Eine Analyse wurde nicht ausgeführt.

12. Methylendioxycinnamylidenbenzalacetonperchlorat,



Darstellung des Ketons. Man kondensiert nach Ladenburg und Scholz[1]) Piperonal mit Acetaldehyd zu Piperonylacrolein und vereinigt dann das Kondensationsprodukt mit Benzalaceton zu dem gesuchten Keton Unser Piperonylacrolein zeigte, entsprechend der Angabe von Winzenheimer[2]), den Schmelzp. 83,5—84°.

Man fügt zu einer Lösung von 1 Tl. Piperonylacrolein und der berechneten Menge Benzalaceton in dem 10fachen Volumen Alkohol $^1/_2$ Tl. 10prozentiger

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 2958 (1894).

[2]) Nach Ladenburg und Scholz ist der Schmelzp. 70°, nach Winzenheimer [Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2378 (1908)] liegt er bei 84,5—85,5°.

Digitized by Google

Natronlauge. Nach kurzer Zeit setzt sich ein dunkles Öl ab, welches nach 48 Stunden teils krystallinisch, teils harzig erstarrt. Zur Reinigung der Substanz krystallisiert man das Rohprodukt zuerst aus Tetrachlorkohlenstoff und dann aus einem Benzol-Ligroin-Gemisch um. Das reine Keton bildet hellgelbe Nadeln vom Schmelzp. 109 bis 110°; es ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich, nur in Ligroin löst es sich schwer. Die Ausbeute beträgt 38—40 Proz. an angewandtem Piperonylacrolein.

0,2058 g gaben 0,5939 CO_2 und 0,0909 H_2O.

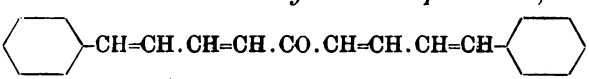
	Ber. für $C_{20}H_{16}O_3$	Gef.
C	78,94	78,70
H	5,30	4,94

Darstellung des Perchlorats. Aus der dunkelvioletten Lösung von Keton und 70prozentiger Überchlorsäure (Mol.-Verh. 1:3) in Eisessig scheiden sich beim Stehen im Vakuum mikroskopisch feine Krystallnadeln aus. Nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator bildet der Körper ein schwarzviolettes Krystallmehl mit käfergrüner Oberflächenfarbe. An der Luft unbeständig. Das frisch hergestellte Präparat schmilzt bei 138—151°.

0,2058 g gaben 0,0773 AgCl.

Ber. 8,77; Gef. 9,29 Proz. Cl.

13. Dicinnamylidenacetonperchlorat,



Die Darstellung des Ketons erfolgte nach Diel und Einhorn.[1]) Goldgelbe Krystalle vom Schmelzp. 142°.

Versetzt man die kalt gesättigte gelbe Lösung des Ketons (1 Mol) in Eisessig mit einem Überschuß von 70prozentiger Überchlorsäure (etwa 3 Molen), so färbt sich die Flüssigkeit sofort dunkel rotviolett. Beim Stehen im Vakuum krystallisieren blauviolette Nadeln aus, welche mit ganz wenig Eisessig gewaschen und wie

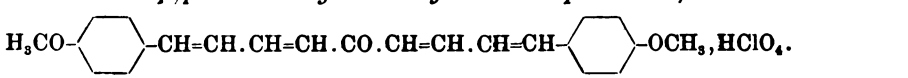
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 18, 2324 (1885).

Digitized by Google

üblich getrocknet werden. Die frisch hergestellten Krystalle haben einen intensiv blauen Oberflächenglanz; ihre Farbe geht aber bald in ein stumpfes Violettschwarz über. Bei 130—148° tritt Zersetzung ein. Erwärmt man das Perchlorat mit Wasser, so zerfällt es in seine Komponenten; durch Ausäthern des Reaktionsgemisches läßt sich unverändertes Keton gewinnen.

I. 0,2325 g gaben 0,0848 AgCl.
II. 0,3008 g „ 0,1095 AgCl.
Ber. 9,17; Gef. I. 9,06, II. 9,01 Proz. Cl.

14. p,p'-Dimethoxydicinnamylidenacetonperchlorat,



Darstellung des Ketons. Man kondensiert p-Methoxyzimtaldehyd mit Aceton zu p-Methoxycinnamylidenaceton und setzt dieses Keton mit einem zweiten Molekül p-Methoxyzimtaldehyd um.

Eine Mischung von 4,9 g p-Methoxyzimtaldehyd, 8 g Aceton, 100 ccm Alkohol, 360 ccm Wasser und 4 g 10prozentiger Natronlauge wird 3 Tage lang in einer gut verschlossenen Flasche geschüttelt. Nach erfolgter Kondensation ist die Flüssigkeit mit feinen gelben Nadeln und erstarrten Öltröpfchen erfüllt, welche abgesaugt und auf Ton abgepreßt werden. Rohausbeute 4,7 g. Durch 2—3malige Krystallisation des Rohprodukts aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle erhält man das *p-Methoxycinnamylidenaceton* in hellgelben Blättchen vom Schmelzpunkt 107—108,5°.

4,331 mg gaben 12,22 CO_2 und 2,57 H_2O.

	Ber. für $C_{13}H_{14}O_2$	Gef.
C	77,18	76,95
H	6,98	6,64

Zur Lösung von 4 g rohem p-Methoxycinnamylidenaceton und 2,5 g p-Methoxyzimtaldehyd in 85 ccm Alkohol werden 120 ccm Wasser und 12 g 10prozentige Natronlauge gegeben; dann wird das Ganze in einer gut ver-

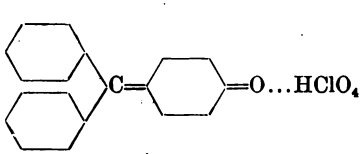
Digitized by Google

schlossenen Flasche 2 Tage lang geschüttelt. Die gebildeten orangegelben Krystallflocken werden abgesaugt und auf Ton getrocknet. Rohausbeute 5,1 g. Zur Reinigung wird das Rohprodukt mehrmals aus absolutem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle oder abwechselnd aus Alkohol und Eisessig umkrystallisiert. Das *p,p'-Dimethoxydicinnamylidenaceton* bildet hellgraugelbe, glänzende Blättchen ohne scharfen Schmelzpunkt; sie geben bei 167—168° eine trübe Schmelze, die sich erst bei 177 bis 180° unter Dunkelfärbung klärt. Sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, schwer löslich in Äther; Äthylalkohol und Holzgeist lösen in der Wärme leicht, in der Kälte schwerer.

4,429 mg gaben 12,99 CO_2 und 2,54 H_2O.

	Ber. für $C_{23}H_{22}O_3$	Gef.
C	6,41	6,42
H	79,74	79,81

Darstellung des Perchlorats. Man fügt zu der kalt gesättigten Eisessiglösung von 1 Mol. Keton 3 Mol. 70prozentiger Überchlorsäure. Die Lösung färbt sich sofort intensiv indigoblau; beim Stehen im Vakuum neben Phosphorpentoxyd und Natronkalk scheiden sich bald indigoblaue Nadeln aus. Die trockenen Krystalle zeigen grünen Oberflächenglanz und schmelzen sehr unscharf unter Zersetzung bei etwa 150°. An der Luft ziehen sie Wasser an und zersetzen sich schnell. Auch im Vakuum neben P_2O_5 sind sie nur wenige Tage haltbar. — Das Perchlorat wurde nicht analysiert.

15. Fuchsonperchlorat, 

Zur Darstellung des Fuchsons wurde Benzilsäure mit Anisol zu p-Methoxytriphenylessigsäure kondensiert und diese durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure in p-Methoxytriphenylcarbinol übergeführt. Das Carbinol

Digitized by Google

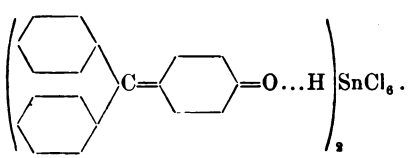
ließ sich mit Chlorwasserstoff in p-Methoxytriphenylchlormethan verwandeln, welches seinerseits durch Erhitzen auf 200° Fuchson lieferte.[1]) Gelbbraune Krystalle vom Schmelzp. 167°.

Darstellung des Perchlorats. Man fügt zu einer Lösung von 1 g Fuchson in 10 ccm Eisessig 1,7 g 70prozentiger Überchlorsäure und stellt die Flüssigkeit ins Vakuum neben Natronkalk. Ausbeute an Perchlorat etwa 1 g; Trocknen auf Ton neben Natronkalk.

Schöne lange, prismatische rote Nadeln mit blauem Oberflächenglanz. Das Pulver des Perchlorats ist orangegelb, im Gegensatz zu dem des Benzaurinperchlorats, welches rotorange ist. Der Schmelzpunkt liegt bei etwa 215—216°. In Alkohol leicht löslich mit hellgelber Farbe; auf Zusatz von Wasser entsteht eine gelbstichige Fällung, die sich in wäßriger KOH klar löst. Von Wasser wird das Perchlorat bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam angegriffen, siedendes Wasser zerstört schnell.

I. 0,2018 g gaben 0,0846 AgCl.
II. 0,1395 g „ 0,0584 AgCl.
Ber. 9,90; Gef. I. 10,37, II. 10,36 Proz. Cl.

16. Fuchson-chlorostanneat,



Man gibt zu einer Lösung von 0,5 g Fuchson in 10 ccm Eisessig eine Lösung von 0,5 g wasserfreiem Zinntetrachlorid in mit HCl gesättigtem Eisessig und überläßt das Gemisch in einem geschlossenen Gefäß der freiwilligen Krystallisation. Trocknen der Krystalle auf Ton neben Natronkalk. Ausbeute etwa 1 g.

Schöne rote, durchsichtige Nadeln mit grünem Oberflächenglanz, deren Pulver gelbstichiger orange ist als das

[1]) Bistrzycki und Herbst, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 2335 (1903); vgl. auch Dissertation von Rostoworowski, Freiburg (Schweiz) 1911.

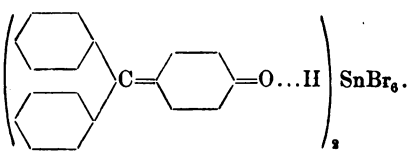
Digitized by Google

Pulver des entsprechenden Benzaurinkörpers. In Alkohol löslich mit hellgelber Farbe; versetzt man die alkoholische Lösung mit Wasser, so entsteht ein hellgelber Niederschlag, der sich auf Zusatz von etwas Kalilauge klar auflöst. Kochendes Wasser gibt Zinnsäureabscheidung; mit kaltem Wasser bildet sich ein gelbes Pulver. Schmelzp. 210—211°.

I. 0,1732 g gaben 0,0314 SnO_2 und 0,1743 AgCl.
II. 0,2630 g „ 0,0492 SnO_2 „ 0,2658 AgCl.

	Ber.	Gef. I	Gef. II
Sn	14,00	14,29	14,74
Cl	25,06	24,89	25,00

17. Fuchsonbromostanneat,



Man gibt zu einer Lösung von 0,5 g Fuchson in 10 ccm Eisessig eine Lösung von 0,9 g wasserfreiem Zinntetrabromid in mit Bromwasserstoff gesättigtem Eisessig und überläßt das Reaktionsgemisch der freiwilligen Krystallisation. Ausbeute an Doppelsalz etwa 0,75 g; Trocknen auf Ton neben Natronkalk.

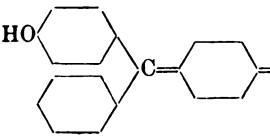
Schöne, rote, durchsichtige, prismatische Krystalle mit prachtvoll grünem Oberflächenglanz, welche bei 204 bis 205° schmelzen. In pulverisiertem Zustand gelbstichiger als Benzaurinbromostanneat. In absolutem Alkohol löslich mit hellgelber Farbe; auf Zusatz von Wasser entsteht eine gelbliche Fällung, die sich in KOH klar löst. Kochendes Wasser zersetzt vollständig.

I. 0,1494 g gaben 0,0200 SnO_2 und 0,1507 AgBr.
II. 0,3282 g „ 0,0435 SnO_2 „ 0,3286 AgBr.

	Ber.	Gef. I	Gef. II
Sn	10,65	10,55	10,45
Br	42,97	42,92	42,61

Digitized by Google

18. Benzaurin-perchlorat,



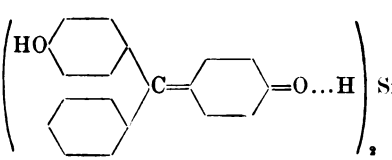
Benzaurin wurde durch Kondensation von Benzotrichlorid mit Phenol erhalten; Reinigung des Rohprodukts mit Hilfe von Natriumbisulfit. Rotes Pulver.[1])

Zur Darstellung des Perchlorats fügt man zu einer Lösung von 1 g Benzaurin in 15 ccm Eisessig 1,6 g 70prozentige Überchlorsäure und läßt das Ganze im Vakuum neben Natronkalk stehen. Das auskrystallisierte Perchlorat wird auf Ton neben Natronkalk getrocknet. Ausbeute etwa 0,85 g.

Orangefarbene Nädelchen mit schönem, grünem Oberflächenglanz; im pulverisierten Zustand rotorange, also tieferfarbig als pulverisiertes Fuchsonperchlorat. Weniger rotstichig (im pulverisierten Zustand) als Benzaurin selbst. Mit oranger Farbe löslich in absolutem Alkohol und in Eisessig; der Schmelzpunkt liegt bei 246—247°.

I. 0,1040 g gaben 0,0415 AgCl.[2])
II. 0,2147 g „ 0,0850 AgCl.[2])
Ber. 9,48; Gef. I. 9,87, II. 9,82 Proz. Cl.

19. Benzaurin-chlorostannеat,



Man gibt zu einer Lösung von 1 g Benzaurin in 15 ccm Eisessig eine Lösung von 0,95 g $SnCl_4$ in mit Chlorwasserstoff gesättigtem Eisessig. Das Doppelsalz krystallisiert fast sofort aus; Trocknen auf Ton neben Natronkalk; Ausbeute etwa 0,7 g.

Kleine orangefarbene Kryställchen mit grünem Oberflächenschimmer, welche bei 268—269° unter Zersetzung schmelzen. Gut löslich mit oranger Farbe in Alkohol,

[1]) Döbner, diese Annalen **217**, 227 (1883).
[2]) Schmelzen mit Soda im Platintiegel.

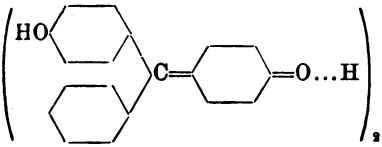
Digitized by Google

viel schwerer löslich in Eisessig. Siedendes Wasser zersetzt schnell; kaltes Wasser läßt die Substanz einige Zeit lang unverändert.

I. 0,1846 g gaben 0,0306 SnO_2 und 0,1753 AgCl.
II. 0,1844 g „ 0,0314 SnO_2 „ 0,1758 AgCl.
III. 0,1938 g „ 0,0334 SnO_2.
0,1732 g „ 0,1682 AgCl.

	Ber.	Gef.		
		I	II	III
Sn	13,49	13,06	13,42	13,58
Cl	24,15	23,50	23,58	24,01

20. Benzaurinbromostanneat,



Man fügt zu einer Lösung von 1 g Benzaurin in 15 ccm Eisessig eine Lösung von 1,5 g Zinntetrabromid in mit Bromwasserstoff gesättigtem Eisessig. Beim Stehen allmählich Abscheidung des Doppelsalzes; Trocknen neben Natronkalk. Ausbeute etwa 0,8 g.

Schöne, kompakte, durchsichtige, rote Krystalle mit grünem Oberflächenglanz, welche bei 256—257° unter Zersetzung schmelzen. In Alkohol und Eisessig mit oranger Farbe löslich; siedendes Wasser zersetzt schnell.

Bei der Salzbildung des Benzaurins findet Farberhöhung statt. Während pulverisiertes Benzaurin rotorange gefärbt ist, geben Benzaurinchlorstanneat und Benzaurinbromostanneat beim Verreiben gelborange Pulver.

I. 0,2061 g gaben 0,0270 SnO_2.[1])
0,1459 g „ 0,0186 SnO_2 und 0,1428 AgBr.[2])
II. 0,1968 g „ 0,0264 SnO_2.[1])
0,2314 g „ 0,2242 AgBr.

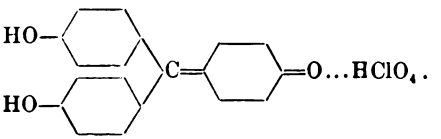
[1]) Zers. mit HNO_3 im Bombenrohr.

[2]) Zers. mit Wasser unter Zusatz von NH_4NO_3 auf dem Wasserbad.

Digitized by Google

	Ber.	Gef.	
		I	II
Sn	10,36	10,33 10,05	10,57
Br	41,78	41,65	41,23

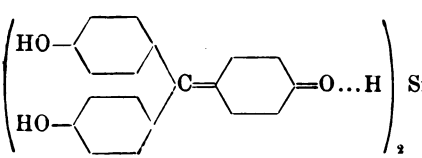
21. Aurinperchlorat,



Käufliches Aurin wurde folgendermaßen gereinigt: In die alkoholische Lösung des Rohprodukts wurde Ammoniak eingeleitet. Der dunkelrote Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser und Eisessig aufgekocht und aus wäßrigem Eisessig umkrystallisiert. Dunkelrote Blättchen mit grünem Oberflächenglanz.

Aurinperchlorat ist schon von K. A. Hofmann[1]) beschrieben worden. Wir erhielten das Salz in roten Krystallen mit grünem Oberflächenglanz. Das Pulver des Aurinperchlorats ist etwas gelbstichiger als das Pulver des Benzaurinperchlorats.

22. Aurin-chlorostanneat,



Man gibt zu einer Lösung von 1 g Aurin in 20 ccm Eisessig eine Lösung von 0,9 g wasserfreiem Zinntetrachlorid in mit HCl gesättigtem Eisessig und überläßt das Reaktionsgemisch der freiwilligen Krystallisation. Das Doppelsalz scheidet sich allmählich in gut krystallisierter Form aus; Trocknen wie üblich.

Kleine rote Krystalle mit blauem Oberflächenglanz, die keinen Schmelzpunkt besitzen. In pulverisiertem Zustand ist das Doppelsalz gelbstichig orange, während das Aurin selbst beim Verreiben ein rotes Pulver gibt; wir haben es also hier bei der Salzbildung mit einer

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 184 (1910).

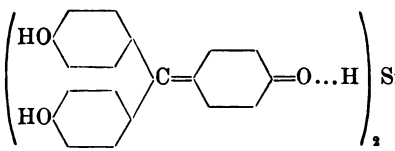
Digitized by Google

Farberhöhung zu tun. Gegen kaltes Wasser sind die Krystalle ziemlich stabil, heißes Wasser zersetzt schnell.

I. 0,1471 g gaben 0,0236 SnO_2 und 0,1343 AgCl.
0,1209 g „ 0,0192 SnO_2.
II. 0,1685 g „ 0,0274 SnO_2 „ 0,1561 AgCl.

	Ber.	Gef.		
		I		II
Sn	13,02	12,64	12,52	12,82
Cl	23,30	22,59		22,92

23. Aurin-bromostanneat,



Man fügt zu einer Lösung von 1 g Aurin in 20 ccm Eisessig eine Lösung von 1,5 g $SnBr_4$ in mit Bromwasserstoff gesättigtem Eisessig. Das Doppelsalz scheidet sich allmählich in kleinen roten Krystallen mit blauem Oberflächenglanz aus. Trocknen wie üblich.

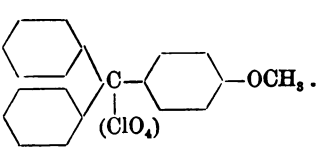
Das Doppelsalz besitzt keinen Schmelzpunkt; im pulverisierten Zustand besitzt es dieselbe Farbennuance (gelbstichig orange) wie gepulvertes Aurinchlorostanneat.

I. 0,1519 g gaben 0,0190 SnO_2 und 0,1459 AgBr.
0,1386 g „ 0,0175 SnO_2.
II. 0,1818 g „ 0,0225 SnO_2 „ 0,1704 AgBr.
III. 0,2382 g „ 0,0294 SnO_2 „ 0,2206 AgBr.

	Ber.	Gef.			
		I		II	III
Sn	10,08	9,86	9,95	9,75	9,73
Br	40,65	40,88		39,89	39,41

I. Sn:Br = 1:6,14; II. Sn:Br = 1:6,09; III. Sn:Br = 1:6,02.

24. p-Methoxytriphenylmethyl-perchlorat,



p-Methoxytriphenylcarbinol ist Zwischenphase bei der Darstellung des Fuchsons (siehe oben).

Digitized by Google

Man fügt zu einer Eisessiglösung von 2 g p-Methoxytriphenylcarbinol 1,5 g 70prozentige Überchlorsäure und stellt das Reaktionsgemisch über Natronkalk ins Vakuum. Im Verlauf von einigen Stunden haben sich feine, orangefarbene Krystalle abgeschieden, welche mit wenig Eisessig gewaschen und wie üblich getrocknet werden.

0,2455 g gaben 0,0973 AgCl.
Ber. 9,52; Gef. 9,80 Proz. Cl.

Ein festes Zinntetrachloriddoppelsalz des p-Methoxytriphenylmethylchlorids herzustellen, ist nicht gelungen.

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium,
im Februar 1916.[1])

[1]) Fast sämtliche Mikroanalysen dieser Arbeit sind von Herrn Dr. H. Lieb in Graz ausgeführt worden, dem auch an dieser Stelle unser bester Dank ausgesprochen sei.

(Geschlossen den 6. November 1916.)

Digitized by Google

Berichtigungen.

Bd. **409**, S. 113, Z. 1 v. o. lies: Benzoyl-N-**äthylamino**butylmethylketon statt Benzoyl-N-äthylbutylmethylketon.

„ 205, „ 15 v. o. „ : $C_{23}H_{23}NO_4$ statt $C_{23}H_{25}NO_4$.

Bd. **410**, S. 35, Z. 12 v. u. lies: **Cyclopentanons** statt **Cyclopentens.**

„ 62, „ 4 v. o. „ : γ-Dimethylaminobuttersäure statt δ-

„ 63, „ 21 v. o. „ : desgl.

„ 65, „ 5 v. o. „ : desgl.

„ 360, „ 9 v. o. „ : $C_4H_6N_4O_3$ statt $C_4H_6N_2O_3$.

Bd. **411**, S. 234, Z. 22 v. o. lies: $C_7H_8O_4NSNa$ statt C_7H_8NSNa.

Digitized by Google

Register

über

Band **409, 410, 411** und **412,**

bearbeitet von Dr. *E. Weitz.*

Sachregister.

A.

Acetol, $C_3H_6O_2$.

Aceton-berberin, $C_{23}H_{23}O_5N$.

— -methyldihydroberberin, $C_{24}H_{25}O_5N$.

Acetooxynaphthochinon, $C_{12}H_8O_4$.

Acetyl-amino-phenylhydrazin, $C_8H_{11}ON_3$.

— - — -propiophenon, $C_{11}H_{13}O_2N$.

— -diacetonamin, $C_8H_{15}O_2N$.

— -oxymaleinsäure, $C_6H_6O_6$.

— - — -methylimid, $C_7H_7O_4N$.

Adipindialdehyd, $C_6H_{10}O_2$.

Aldehyd-bisulfitverbindungen: Verh. geg. Amine, Abelin **411**, 221ff., 230; Darst. v. Carbondisulfonsäuren a. d. Bisulfitverbb. ungesätt. Aldeh. u. Malonsäure, Nottbohm **412**, 49ff.

Alizarin, $C_{14}H_8O_4$.

— -chinon $C_{14}H_6O_4$.

Alkohole, hydroaromat., s. Cyclohexanole.

Allantoin, $C_4H_6O_3N_4$.

Allo-des-methylbenzyltetrahydroberberin, $C_{28}H_{29}O_4N$.

Allo-hydro-des-methylbenzyltetrahydroberberin, $C_{28}H_{31}O_4N$.

Alloxan, $C_4H_2O_4N_2$.

— -säure, $C_4H_4O_5N_2$.

Amine, Bildung v. (offenen u. cycl.) Diacylverbb. bei aromat. —n, Ruggli **412**, 4, 5; — (aromat.), Verbb. m. Nitrokörpern (s. d.), Pfeiffer **412**, 300ff.

Amino-alkohole, Wanderung des Acyls in den 0-Acylverbb., Gabriel **409**, 307, 326, do. bei unges. — 308.

— -alkylbenzoate, Wanderung d. Acylrestes, Gabriel **409**, 307, 326.

— -äthyl-alkohol, C_2H_7ON.

— - — -benzoat, $C_9H_{11}O_2N$.

— - — -methylketon, C_4H_9ON.

— -benzylphenylhydrazin, $C_{13}H_{15}N_3$.

— -brompropiophenon, $C_9H_{10}ONBr$.

— -hydrazine, Franzen-v. Fürst, III. Abh. **412**, 14ff., IV. Abh. **412**, 35ff. (Zus.-Hang zw. Farbe d. Salze u. Zerfall v. Aminophenylhydrazinen, s. bes. S. 40.)

β- — -ketone, Überf. d. Acylverbb. in Pentoxazole, Gabriel **409**, 305.

Digitized by Google

γ- u. δ-Amino-ketone, Verhalten (Ringschluß zu Pyrrolinen u. Tetrahydropyridinen usw.), Lipp-Widnmann **409**, 79, 80, 89.
— -methyl-butylmethylketon, C_7H_5ON.
— - — -valeriansäure, $C_6H_{13}O_2N$.
— -naphthsultam, $C_{10}H_8O_2N_2S$.
— -nitrotolan, $C_{14}H_{10}O_2N_2$.
— -phenol, C_6H_7ON.
— - — -methylsulfonsäure, $C_7H_9O_4NS$.
— -phenylhydrazin, $C_6H_9N_3$.
— -propiophenon, $C_9H_{11}ON$.
— -propyl-alkohol, C_3H_9ON.
— - — -benzoat, $C_{10}H_{13}O_2N$.
— -salol, $C_{13}H_{11}O_3N$.
Ammoniakverbindungen des Goldes, Weitz **410**, 117 ff., — der Edelmetalle, Explosivität 157.
Ampelopsidin, $C_{16}H_{12}O_7$.
Ampelopsin, $C_{22}H_{22}O_{12}$.
Ampelopsis, Farbst. a. d. Beeren v. — quinquefolia, s. Ampelopsin; a. d. Blättern, Willstätter-Zollinger **412**, 204.
Anilidonaphthsultamchinon, $C_{16}H_{10}O_3N_2S$.
Anisal-acetophenon, $C_{16}H_{14}O_2$.
— -benzalaceton, $C_{18}H_{16}O_2$.
Anisamin, $C_8H_{11}ON$.
Anthocyane, Willstätter **412**, 113—251, s. Salvianin, Chrysanthemin, Asterin, Callistephin, Keracyanin, Prunicyanin, Violanin, Oenin, Myrtillin, Ampelopsin, Petunin, Mekocyanin, s. a. Vitis riparia; Verbreitg. d. Cyanidinglucoside unter den —n 138; „Verteilungszahl" d. — zw. verd. HCl u. Amylalkohol 208; Isomerisation d. — zu Pseudobasen 234.
Anthocyanidine, Isomerisation zu Pseudobasen, Willstätter-Weil **412**, 234.
Anthrachinon-thioäther, Darst., Schaarschmidt **409**, 59 ff., 65.
— -thioxanthone, s. Thioxanthone.
Anthradichinon, $C_{14}H_6O_4$.
Anthrapurpurin, $C_{14}H_8O_5$.
Asterin, $C_{21}H_{20}O_{11}$.
Äthanoylmethylcyclohexen, $C_9H_{14}O$.
Äthencyclohexan, C_8H_{14}.
Ätherbernsteinsäure-aminonitrotolan, $C_{20}H_{18}O_5N_2$.
— -anilid, $C_{12}H_{15}O_3N$.
— -toluidid, $C_{13}H_{17}O_3N$.
Äthyl-acetopiperidin, $C_9H_{17}ON$.
— -aminobutylmethylketon, $C_8H_{17}ON$.
— -berberinal, $C_{22}H_{23}O_5N$.
— -dihydroberberin, $C_{22}H_{23}O_4N$.
Äthylidenmethyldihydroberberin, $C_{23}H_{23}O_4N$.
Äthyl-indon, $C_{11}H_{10}O$.
— -methoxymethyloxytetrahydroberberin, $C_{24}H_{29}O_6N$.
— -methyl-acetopiperidin, $C_{10}H_{19}ON$.
— - — -berberinalhydrat, $C_{23}H_{27}O_6N$.
— - — -dihydroberberin, $C_{23}H_{25}O_4N$.
— - — -piperylmethylalkin, $C_{10}H_{21}ON$.
— - — -tetrahydroberberin, $C_{23}H_{27}O_4N$.
— -oxydihydroberberin, $C_{22}H_{23}O_5N$.
— -pipecolin, $C_8H_{15}N$.
— -piperylmethylalkin, $C_9H_{19}ON$.
— -tetrahydro-methylpyridin, $C_8H_{15}N$.
— - — -picolin, $C_8H_{15}N$.
— -vinylpiperidin, $C_9H_{17}N$.
— -zimtsäure, $C_{11}H_{12}O_2$.
Atomaffinität, Erkennung, Einfluß auf Beständigkeit von Komplexsalzen, Weitz **410**, 139 ff.
Auriamin, Weitz **410**, 196.
Aurin, $C_{19}H_{14}O_3$.

B.

Beerenfarbstoffe, s. Keracyanin, Prunicyanin, Oenin, Myrtillin, Ampelopsin.
Benzal-acetophenon, $C_{15}H_{12}O$.
— -cinnamylidenaceton, $C_{19}H_{16}O$.
— -methoxyacetophenon, $C_{16}H_{14}O_2$.
Benz-aminopropiophenon, $C_{16}H_{15}O_2N$.
— -aurin, $C_{19}H_{14}O_2$.

Digitized by Google

Benzidin-Umlagerung, Franzen-v. Fürst **412**, 18ff.

Benz-Indandione s. d. entspr. Indandione.

— -ketophenylpentyloxymethoxydiazin, $C_{20}H_{22}O_3N_2$.

— -metoxazin, Synth., Gabriel **409**, 321.

Benzol-arsinsäureazobenzyldihydroberberin, $C_{33}H_{30}O_7N_3As$.

— -azo-äthyldihydroberberin, $C_{28}H_{27}O_4N_3$.

— - — -benzyldihydroberberin, $C_{33}H_{29}O_4N_3$.

— -dimethyl-diäthylacetylcarbonsäure, $C_{15}H_{20}O_3$.

— - — -dicarbonsäure, $C_{10}H_{10}O_4$.

— -dioxydiäthylacetylcarbonsäure, $C_{13}H_{16}O_5$.

— -disulfonsäure, $C_6H_6O_6S_2$.

— -oxymethoxydiäthylacetylcarbonsäure, $C_{14}H_{18}O_5$.

— -sulfonsäure, $C_6H_6O_3S$.

— - — -azobenzyldihydroberberin, $C_{33}H_{29}O_7N_3S$.

— -tetracarbonsäure, $C_{10}H_6O_8$.

Benzophenon, $C_{13}H_{10}O$.

Benzoyl-aminoäthylmethylketon, $C_{11}H_{13}O_2N$.

— -diacetonamin, $C_{13}H_{17}O_2N$.

— -methylanilin, $C_{14}H_{13}ON$.

Benzyldihydroberberin, $C_{27}H_{25}O_4N$.

Benzylidenaminophenylhydrazin, $C_{13}H_{13}N_3$.

Benzyl-methyl-dihydroberberin, $C_{28}H_{27}O_4N$.

— - — -tetrahydroberberin, $C_{28}H_{29}O_4N$.

— -tetrahydroberberin, $C_{27}H_{27}O_4N$.

Berberin(pseudobase), $C_{20}H_{19}O_5N$.

Berberinal, $C_{20}H_{19}O_5N$.

Bildungswärme, Zus.-Hang zw. — u. Atomaffinität bei Metallsalzen, Weitz **410**, 144.

Biphenyldi-(azobenzyldihydroberberin), $C_{66}H_{56}O_8N_6$.

Bisulfitverbb. ungesätt. Aldehyde, s. Aldehyd-bisulfitverbb.

Blütenfarbstoffe, s. Anthocyane.

Brechungsvermögen, s. Spektrochemie.

Brenzcatechindimethyläther, $C_8H_{10}O_2$.

Brom-anil, $C_6O_2Br_4$.

— -diacetonamin, $C_6H_{12}ONBr$.

— -oxynaphthochinon, $C_{10}H_5O_3Br$.

— -phenylphenylpyrrolon, $C_{16}H_{12}ONBr$.

C.

Callistephin, $C_{21}H_{20}O_{10}$.

Camphen-gruppe, Konstit.-Bestimmungen in der —, Aschan **410**, 222ff., 240ff.

— -hydrat, $C_{10}H_{18}O$.

Camphenolsäure, $C_{10}H_{16}O_3$.

Camphenonsäure, $C_{10}H_{14}O_3$.

Camphensäure, $C_{10}H_{16}O_4$.

Caprondisulfonsäure, $C_6H_{12}O_8S_2$.

Carbondisulfonsäuren, Darst. v. — aus d. Bisulfitverbb. ungesätt. Aldehyde u. Malonsäure, Nottbohm **412**, 49ff.

Carvylamin, $C_{10}H_{17}N$.

Chinhydrone, Konstit., Pfeiffer **412**, 257ff., Kohlenwasserstoff-Chinhydr. 257, — v. o-Chinonen 259, Farbregeln 260ff., Darst. usw. 291ff.

Chinizarin, $C_{14}H_8O_4$.

— -chinon, $C_{14}H_6O_4$

Chinoide Verbb., s. metachinoide.

Chinone, s. Chinhydrone.

Chlor-anil, $C_6O_2Cl_4$.

— -anilido-dichlordihydronaphthsultam, $C_{16}H_9O_2N_2SCl_3$.

— - — -naphthsultam-chinon, $C_{16}H_9O_3N_2SCl$.

— - — - — - — -anil, $C_{22}H_{14}O_2N_3SCl$.

— -chinizarin, $C_{14}H_7O_4Cl$.

— -chinon, $C_6H_3O_2Cl$.

— -dichlordihydronaphthsultam, $C_{10}H_4O_2NSCl_3$.

— -dioxy-anthrachinon, $C_{14}H_7O_4Cl$.

— - — -naphthsultam, $C_{10}H_6O_4NSCl$.

— -naphthsultam-chinon, $C_{10}H_4O_3NSCl$.

Digitized by Google

Chlor-naphthsultam-hydrochinon, $C_{10}H_6O_3NSCl$.
— — — -phenazin, $C_{16}H_8O_2N_3SCl$.
— -oxy-naphthsultam, $C_{10}H_6O_3NSCl$.
— — — — — -chinon, $C_{10}H_4O_4NSCl$.
— -salicylalmethyl-R-hexanon, $C_{14}H_{15}O_2Cl$.
Chrysanthemin, $C_{21}H_{20}O_{11}$.
Chrysanthemum, Anthocyan v. —, s. Chrysanthemin.
Cinnamenylacrylsäure, $C_{11}H_{10}O_2$.
Citronellal, $C_{10}H_{18}O$.
Crotonaldehyd, C_4H_6O.
Cyan-anthrachinonyl-phenylthioäther, $C_{21}H_{11}O_2NS$.
— — — -tolylthioäther, $C_{22}H_{13}O_2NS$.
— -dianthrachinonylthioäther, $C_{29}H_{13}O_4NS$.
Cyanidin, $C_{15}H_{10}O_6$.
Cyan-methoxy-phenyl-indoxyl, $C_{16}H_{12}O_2N_2$.
— — — — — -isatogen, $C_{16}H_{10}O_3N_2$.
— -methylphenylisatogen, $C_{16}H_{10}O_2N_2$.
— -nitro-methoxy-stilben, $C_{16}H_{12}O_3N_2$.
— — — — — — — -chlorid, $C_{16}H_{12}O_3N_2Cl_2$.
— — — -methyl-stilben, $C_{16}H_{12}O_2N_2$.
— — — — — — — -chlorid, $C_{16}H_{12}O_2N_2Cl_2$.
— -phenyl-indoxyl, $C_{15}H_{10}ON_2$.
— — — -isatogen, $C_{15}H_8O_2N_2$.
o- — -thioäther d. Anthrachinonreihe, Darst., Schaarschmidt **409**, 59, 62, 65, Überf. in Thioxanthone 67.
Cyclo-heptanon, $C_7H_{12}O$.
— -hexan, C_6H_{12}.
— -hexane, Physik. Eig. (Dichte, Siedep., opt. Eig.) d. homol. u. isom., v Auwers **410**, 294 ff.
— -hexanol, $C_6H_{12}O$.
— -hexanole, Physik. Eig. (Dichte. Siedep., opt. Eig.) d. homol. u, isom., v. Auwers **410**, 308 ff.
— -hexanon, $C_6H_{10}O$.
— -hexanone, Physik. Eig. (Dichte, Siedep., opt. Eig.) d. homol. u. isom., v. Auwers **410**, 319 ff.
Cyclo-hexen, C_6H_{10}.
— -hexene, Physik. Eig. (Dichte, Siedep., opt. Eig.) d. homol. u. isom., v. Auwers **410**, 289 ff.
— -pentanon, C_5H_8O.
— -penten, C_5H_8.
— -pentyl-cyclo-pentanol, $C_{10}H_{18}O$.
— — — — — -pentanon, $C_{10}H_{16}O$.
— — — — — -penten, $C_{10}H_{16}$.
— -succinyldiamidotolan, $C_{18}H_{14}O_2N_2$.

D.

Decarboxykermessäure, $C_{17}H_{12}O_7$.
Dehydro-benzylmethyldihydroberberin, $C_{28}H_{25}O_4N$.
— -des-methylbenzyldihydroberberin, s. $C_{28}H_{25}O_4N$.
Delphinidin, $C_{15}H_{10}O_7$.
Des-äthyltetrahydroberberin $C_{22}H_{25}O_4N$.
— -dimethyl-äthyldihydroberberin, s. **409**, 222.
— — — -isobutyldihydroberberin, s. **409**, 223.
— — — -tetrahydroberberin, $C_{22}H_{25}O_4N$.
— -methyl-äthyl-dihydroberberin, s. **409**, 222.
— — — — — -methyldihydroberberin, $C_{24}H_{27}O_4N$.
— — — -benzylmethyltetrahydroberberin, $C_{29}H_{31}O_4N$.
— — — -isoamyldihydroberberin, s. **409**, 223.
— — — -isobutyl-dihydroberberin, s. **409**, 223.
— — — — — -methyldihydroberberin, $C_{26}H_{31}O_4N$.
— — — -isopropyl-dihydroberberin, s. **409**, 222.
— — — — — -tetrahydroberberin, $C_{24}H_{29}O_4N$.
— — — -methyl-dihydroberberin, $C_{22}H_{23}O_4N$; s. a. **409**, 222.
— — — — — -tetrahydroberberin, $C_{22}H_{25}O_4N$.
— — — -phenyldihydroberberin, s. **409**, 223.
— — — -tetrahydroberberin, $C_{21}H_{23}O_4N$.
Diacetonamin, $C_6H_{13}ON$.

Digitized by Google

Diacetylphenylmethylpyrrol, $C_{15}H_{15}O_2N$.
Diamido-goldchlorid, Weitz **410**, 124, 169, Einw. v. H_2O u. v. NH_3 (Gleichgew.) 131, 176, 180, Konstit. 155.
— -imido-diauri-chlorid (u. a.), s. Knallgold.
Diaminohydrazobenzol, $C_{12}H_{14}N_4$.
Diammintriaurohydroxyd, Weitz **410**, 126, 188.
Dianisalaceton, $C_{19}H_{18}O_3$.
Diäthyl-methoxybenzotetronsäure, $C_{14}H_{16}O_4$.
— -oxybenzotetronsäure, $C_{13}H_{14}O_4$.
— -piperidin, $C_9H_{19}N$.
Diauriamin, Weitz **410**, 196.
Dicarboxydiäthylindandion, $C_{15}H_{14}O_6$.
Dichlor-chinon, $C_6H_2O_2Cl_2$.
— -chlordichlortetrahydronaphthsultam, $C_{10}H_4O_2NSCl_5$.
— -dichlordihydronaphthsultam, $C_{10}H_3O_2NSCl_4$.
— -dihydronaphthsultamphenazin, $C_{16}H_7O_2N_3SCl_2$.
— -diketotetrahydronaphthsultam, $C_{10}H_3O_4NSCl_2$.
— -naphthsultam, $C_{10}H_5O_2NSCl_2$.
— - — -chinon, $C_{10}H_3O_3NSCl_2$.
— - — -hydrochinon, $C_{10}H_5O_3NSCl_2$.
— -oxynaphthsultam, $C_{10}H_5O_3NSCl_2$.
Dichte, s. physik. Eigensch.
Dicinnamylidenaceton, $C_{21}H_{18}O$.
Di-(cyananthrachinonyl-)anthrachinondithioäther, $C_{44}H_{18}O_6N_2S_2$.
Dihydro-berberin, $C_{20}H_{19}O_4N$.
1-R- — -berberine, Einw. v. Diazoniumsalzen, Azoderivate, Freund-Fleischer **411**, 1ff.
— -carvylamin, $C_{10}H_{19}N$.
— -terpenylamin, $C_{10}H_{19}N$.
Diketooktan, $C_8H_{14}O_2$.
Dimethoxy-cinnamylidenbenzalaceton, $C_{21}H_{20}O_3$.
— -diäthylindandion, $C_{15}H_{18}O_4$.
— -dicinnamylidenaceton, $C_{23}H_{22}O_3$.
— -stilben, $C_{16}H_{16}O_2$.
Dimethyl-acetopiperidin, $C_9H_{17}ON$.
— -acetylvaleriansäure, $C_9H_{16}O_3$.
— -adipin-dialdehyd, $C_8H_{14}O_2$.
— - — -säure, $C_8H_{14}O_4$.
— -amino-benzophenon, $C_{15}H_{15}ON$.
— - — -buttersäure, $C_6H_{13}O_2N$.
— - — -butyraldehyd, $C_6H_{13}ON$.
— - — -penten, $C_7H_{15}N$.
— - — -phenyldimethylpyrazolon, $C_{13}H_{17}ON_3$.
— -anilin, $C_8H_{11}N$.
— -äthylpiperidin, $C_9H_{19}N$.
— -benzoylpyrrol, $C_{13}H_{13}ON$.
— -cyclo-hexan, C_8H_{16}.
— - — -hexanol, $C_8H_{16}O$.
— - — -hexanon, $C_8H_{14}O$.
— - — -hexen, C_8H_{14}.
— - — -hexylbromid, $C_8H_{15}Br$.
— -diäthyl-cyclo-hexanol, $C_{12}H_{24}O$.
— - - - - -hexanon, $C_{12}H_{22}O$.
— - — -hydrinden, $C_{15}H_{22}$.
— - — -indandion, $C_{15}H_{18}O_2$.
— -dichlormethylcyclohexen, $C_9H_{14}Cl_2$.
— -dihydroberberin, $C_{22}H_{23}O_4N$.
— -dioxybenzaloxytetrahydroxanthyliumbase, $C_{22}H_{22}O_5$.
— -euchronsäure, $C_{14}H_8O_6N_2$.
— -methencyclohexan, C_9H_{16}.
— -methoxytetrahydroxanthyliumbase, $C_{16}H_{20}O_3$.
— -methyloxybenzaltetrahydroxanthyliumbase, $C_{23}H_{24}O_3$.
— -oximidotetrahydroxanthyliumbase, $C_{15}H_{17}O_3N$.
— -oxy-benzaltetrahydroxanthyliumbase, $C_{22}H_{22}O_3$.
— - — -benzopyryliumbase, $C_{11}H_{12}O_3$.
— - — -tetrahydroxanthyliumbase, $C_{15}H_{18}O_3$.
— -phenyl-acetylpyrrol, $C_{14}H_{15}ON$.
— - — -cinnamoylpyrrol, $C_{21}H_{19}ON$.
— - — -pyrrol, $C_{12}H_{13}N$.
— - - - - -carbonsäure, $C_{13}H_{13}O_2N$.
— -piperidin, $C_7H_{15}N$.
— -piperonylidentetrahydroxanthyliumbase, $C_{23}H_{22}O_4$.
— -piperylmethylalkin, $C_9H_{19}ON$.
— -pyridin, C_7H_9N.

Digitized by Google

Dimethyl-salicylaloxytetrahydro-xanthyliumbase, $C_{22}H_{22}O_4$.
— -tetrahydro-berberin, $C_{22}H_{25}O_4N$.
— - — -pyridin, $C_7H_{13}N$.
— - — -xanthyliumbase, $C_{15}H_{18}O_2$.
— -vinylpiperidin, $C_9H_{17}N$.
Dinitro-bromstilben, $C_{14}H_9O_4N_2Br$.
— -chlor-stilben, $C_{14}H_9O_4N_2Cl$.
— - — - — -sulfonsäure, $C_{14}H_9O_7N_2SCl$.
— - — -zimtsäure, $C_9H_5O_6N_2Cl$.
— -desoxybenzoin, $C_{14}H_{10}O_5N_2$.
— -dibromhydrozimtsäure, $C_9H_6O_6N_2Br_2$.
— -dichlorhydrozimtsäure, $C_9H_6O_6N_2Cl_2$.
— -methoxy-desoxybenzoin, $C_{15}H_{12}O_6N_2$.
— - — -stilben, $C_{15}H_{12}O_5N_2$.
— - — - — -chlorid, $C_{15}H_{12}O_5N_2Cl_2$.
— -methyl-chlorstilben, $C_{15}H_{11}O_4N_2Cl$.
— - — -desoxybenzoin, $C_{15}H_{12}O_5N_2$.
— - — -stilben, $C_{15}H_{12}O_4N_2$.
— - — - — -chlorid, $C_{15}H_{12}O_4N_2Cl_2$.
— -oxy-stilben, $C_{14}H_{10}O_5N_2$.
— - — - — -chlorid, $C_{14}H_{10}O_5N_2Cl_2$.
— -phenyl-essigsäure, $C_8H_6O_6N_2$.
— - — -isatogen, $C_{14}H_7O_6N_3$.
— - — -propiolsäure, $C_9H_4O_6N_2$.
— -stilben, $C_{14}H_{10}O_4N_2$.
— - — -bromid, $C_{14}H_{10}O_4N_2Br_2$.
— - — -chlorid, $C_{14}H_{10}O_4N_2Cl_2$.
— -tolan, $C_{14}H_8O_4N_2$.
— -zimtsäure, $C_9H_6O_6N_2$.
Dioxy-anthrachinon, $C_{14}H_8O_4$.
— -diäthylindandion, $C_{13}H_{14}O_4$.
— -naphthsultam, $C_{10}H_7O_4NS$.
— -styrylmethyloxybenzopyryliumbase, $C_{18}H_{16}O_5$.
Diphenacylphenylamin, $C_{22}H_{19}O_2N$.
Diphenyl-acetyl-benzoylmethylpyrrol, $C_{26}H_{21}O_2N$.
— - — -methylpyrrol, $C_{19}H_{17}ON$.
— - — -oxypyrrol, $C_{18}H_{15}O_2N$.
— -benzoyl-methylpyrrol, $C_{24}H_{19}ON$.
— - — -oxypyrrol, $C_{23}H_{17}O_2N$.
Diphenyl-chlorpyrrol, $C_{16}H_{12}NCl$.
— -cinnamoyl-benzoylmethylpyrrol, $C_{33}H_{25}O_2N$.
— - — -methylpyrrol, $C_{26}H_{21}ON$.
— -diacetylmethylpyrrol, $C_{21}H_{19}O_2N$.
— -dicinnamoylmethylpyrrol, $C_{35}H_{27}O_2N$.
— -methylpyrrol, $C_{17}H_{15}N$.
— -pentoxazol, $C_{16}H_{13}ON$.
— -pyrrol, $C_{16}H_{13}N$.
— -pyrrolon, $C_{16}H_{13}ON$.
Dipiperonalaceton, $C_{19}H_{14}O_5$.
Dipyridyl-äthylen, $C_{12}H_{10}N_2$.
— -glyoxal, $C_{12}H_8O_2N_2$.
Dispersion, s. Spektrochemie.
Drehungsvermögen opt.-akt. Substanzen, Rupe **409**, 327 ff.; normale u. anomale Rotationsdispersion 332, 348, „charakteristische Wellenlänge“ 337; Alkyl- u. Aryl-methylencampher 329, Ester des Myrtenols 344, Kohlenwasserstoffe aus Citronellal 339, dito aus Carvon 346.
Durol, $C_{10}H_{14}$.

E.

Edelmetalle, s. Ammoniakverbb.
Euchronsäure a, $C_{12}H_4O_8N_2$.
— b, $C_{24}H_9O_{15}N_5$.
— c, $C_{48}H_{17}O_{31}N_9$.

F.

Farbe, der Chinhydrone, Pfeiffer **412**, 260, d. Add.-Verb. v. Nitrokörpern an arom. Kohlenwasserst. u. Derivv. 264, d. Halochromieverbb. v. Nitrokörpern u. v. Ketonen 271, 280, „Salzfarbe“ u. „Additionsfarbe“ (Halochromie) v. Oxyketonen u. dgl. 287 (Vergl. m. Triphenylmethanfarben 288).
Flavopurpurin, $C_{14}H_8O_5$.
Fuchson, $C_{19}H_{14}O$.

G.

Gold, Stickstoffverbindungen, Weitz **410**, 117 ff. (s. Knallgold,

Digitized by Google

Mono- u. Sesquiamminaurioxyd, Diamidogoldchlorid, Tetramminaurisalze); Konstit. d. explos. Au-N-Verbb. 148ff.

Gold-chlorid (-chlorwasserstoffsäure), Einw. v. NH_3, Weitz **410**, 122, 162 (Knallgold), 124, 169 (Diamidogoldchlorid), 132, 197 (Tetramminaurisalze); Titration v. — m. NH_3 u. m. KOH 164.

— -hydroxyd, Einw. v. NH_3, Weitz **410**, 155, 193.

H.

Halochromieverbindungen, von Nitro-styrolen u. -stilbenen mit Metallsalzen u. Säuren, Pfeiffer **412**, 271; von Ketonen (Perchlorate u. dgl.) 275ff., Farbregeln 280, Darst. usw.: $SnCl_4$-Verbb. 306ff., $HClO_4$- u. H_2SnX_6-Verbb. 316ff.

Harnsäure, $C_5H_4O_3N_4$.

— -glykol, $C_5H_6O_5N_4$.

Heidelbeere, Farbst. d. —, s. Myrtillin.

Hexamethyl-benzol, $C_{12}H_{18}$.

— -pentamethylendiammoniumbase, $C_{11}H_{30}O_2N_2$.

— -stilben, $C_{20}H_{24}$.

Hydrastinin, $C_{11}H_{13}O_3N$.

Hydrazoverbindungen, Benzidin- u. Semidin-Umlagerung, Franzen-v. Fürst **412**, 18, 19, Zerf. b. Erhitzen 23.

Hydroaromatische Kohlenwasserstoffe, Alkohole u. Ketone, Darst. u. opt. Eig. einfacher —, v. Auwers-Hinterseber-Treppmann **410**, 257ff.

— Verbindungen: mit *gem.*-Dialkylgruppen, v. Auwers-Lange **409**, 149ff., spektrochem. Verhalten 161; Bezieh. zw. Konstit. u. physik. Eigensch., v. Auwers **410**, 287ff. (s. Cyclo-hexane, -hexene, -hexanole, -hexanone).

Hydro-chinondimethyläther, $C_8H_{10}O_2$.

— -des-äthyltetrahydroberberin, $C_{22}H_{27}O_4N$.

Hydro-des-dimethyl-äthyldihydroberberin, s. **409**, 222.

— - — - — -isobutyldihydroberberin, s. **409**, 223.

— - — -methyl-äthyldihydroberberin, s. **409**, 222.

— - — - — -isoamyldihydroberberin, s. **409**, 223.

— - — - — -isobutyldihydroberberin, s. **409**, 223.

— - — - — -isopropyldihydroberberin, s. **409**, 222, 223.

— - — - — -methyldihydroberberin, s. **409**, 222.

— - — - — -phenyldihydroberberin, s. **409**, 223.

— - — - — -tetrahydroberberin, $C_{21}H_{25}O_4N$.

Hylotrop-isomere Körperformen, Schaum-Schaeling-Klausing **411**, 161ff. (s. Benzophenon u. p-Tolylphenylketon).

I.

Imido-bis-amidogold-chlorid (u. a.), s. Knallgold.

Indandione, Synth. v. —n aus Diäthylmalonylchlorid u. Phenoläthern, Freund-Fleischer **409**, 268ff., Fluoreszenz ders. 275; Synth. v. — a. p- u. m-Xylol mit Diäthylmalonylchlorid, Freund-Fleischer **411**, 14ff.

Indolderivate, lichtchemische Synthese (s. Isatogene), Pfeiffer **411**, 72ff.

Isatogene, Pfeiffer **411**, 73ff., Bldg. a. o-Nitro-stilbenderivv. u. -tolanen 74, Konstit. 76, Oxime 79, chinoider Charakter (Farbe), Chinhydrone 84, — -Synth. v. Bacyer 90.

Isatogensäure, $C_9H_5O_4N$.

Isoamyl-methyl-dihydroberberin, $C_{26}H_{31}O_4N$.

— - — -tetrahydroberberin, $C_{26}H_{33}O_4N$.

Isobutyl-methyl-dihydroberberin, $C_{25}H_{29}O_4N$.

— - — -tetrahydroberberin, $C_{25}H_{31}O_4N$.

Digitized by Google

Isohydro-des-methylbenzyltetrahydroberberin, $C_{28}H_{31}O_4N$.
Isomere, s. hylotrop-isomere.
Isopropyl-methyl-berberinalhydrat, $C_{24}H_{29}O_6N$.
— - — -dihydroberberin, $C_{24}H_{27}O_4N$.
— - — -tetrahydroberberin, $C_{24}H_{29}O_4N$.
Isostilben, $C_{14}H_{12}$.

K.

Keracyanin, $C_{27}H_{30}O_{15}$.
Kermes, Farbstoff des —, Dimroth-Fick 411, 315ff. (s. Kermessäure); spektroskop. Vergl. mit Abbauprodd. usw. 334, Färbeversuche 335.
— -säure, $C_{18}H_{12}O_9$.
Ketodihydronaphthsultamphenazin, $C_{16}H_7O_3N_3S$.
Ketone, Methode z. Darst. cycl. —, Schaarschmidt 409, 59ff.; Halochromieverbb.: Perchlorate u. dgl., Pfeiffer 412, 275ff., Konstit. 279, Farbregeln 280, Darst. usw.: $SnCl_4$-Verbb. 306ff., $HClO_4$- u. H_2SnX_6-Verbb. 316ff.; hydroaromat. —, s. Cyclohexanone.
Kirsche, Farbst. d. —, s. Keracyanin.
Klatschrose, Farbstoffe der —, Willstätter-Weil 412, 232, s. Mekocyanin.
Knallgold, Weitz 410, 123; Chlorid- —: 122ff., 165ff., 219, Einw. v. H_2O u. v. NH_3 (Gleichgewicht) 126, 172, 179; Nitrat- —: 133, 215; Chlorid-Nitrat- — u. dgl. 136, 217ff.; Konstit. 156.
Kohlenwasserstoffe, Chinhydrone v. arom. —n, Pfeiffer 412, 257, 291ff., Verbb. m. Nitrokörpern 263, 297ff.; gesätt. u. unges. hydroaromat. —, s. Cyclo-hexane u. -hexene.
Komplexsalze, Einfluß d. Natur d. Anions auf die Beständigkeit, Weitz 410, 139ff.
Konstitution, Bezieh. zw. — u. physik. Eigensch. isomerer u. homologer hydroaromat. Verbb., v. Auwers 410, 287ff.; chem. — u. Polymorphismus, Tabelle, Schaum-Schaeling-Klausing 411, 189ff.
Kresotinsäure, $C_8H_8O_3$.
— -aminophenylester, $C_{14}H_{13}O_3N$.
— - — -methylsulfonsäure, $C_{15}H_{15}O_6NS$.

L.

Lichtchemische Synthese v. Indo derivaten (Isatogenen) a. o-Nitro-stilbenchloriden, -chlorstilbenen u. -tolanen, Pfeiffer 411, 72ff.
Lutidin, C_7H_9N.

M.

Mekocyanin, $C_{27}H_{30}O_{16}$.
Mellitsäure, $C_{12}H_6O_{12}$.
Mellophansäure, $C_{10}H_6O_8$.
Menthadien, $C_{10}H_{16}$.
Meta-chinoide (Isatogene), Pfeiffer 411, 87.
— -nicotin, $C_{10}H_{14}N_2$.
Methencyclohexan, C_7H_{12}.
Methoxy-benzaldiacetophenon, $C_{24}H_{22}O_3$.
— -benzophenon, $C_{14}H_{12}O_2$.
— -cinnamyliden-aceton, $C_{13}H_{14}O_2$.
— - — -benzalaceton, $C_{20}H_{18}O_2$.
— -stilben, $C_{15}H_{14}O$.
— - — -carbonsäure, $C_{16}H_{14}O_3$.
— -triphenylcarbinol, $C_{20}H_{18}O_2$.
— -zimtaldehyd, $C_{10}H_{10}O_2$.
Methyl-acetopiperidin, $C_8H_{15}ON$.
— -adipinsäure-halbaldehyd, $C_7H_{12}O_3$.
— -allantoin, $C_5H_8O_3N_4$.
— -amino-acetylcyclohexan, $C_9H_{17}ON$.
— - — -äthanoylcyclohexan, $C_9H_{17}ON$.
— - — -butylmethylketon, $C_7H_{15}ON$.
— - — -cyclohexanon, $C_7H_{13}ON$.

Digitized by Google

Methyl-äthylmethylberberinal, $C_{24}H_{27}O_5N$.
— -benzal-chlortetrahydroxanthyliumbase, $C_{21}H_{19}O_2Cl$.
— - — -tetrahydroxanthyliumbase, $C_{21}H_{20}O_2$.
— -benzmetoxazin, C_9H_9ON.
— -benzopyryliumbase, $C_{10}H_{10}O_2$.
— -berberin (-Pseudobase), $C_{21}H_{21}O_5N$.
— -berberinal, $C_{21}H_{21}O_5N$.
— -campheninol, $C_{10}H_{18}O$.
— -chlor-salicylalchlortetrahydroxanthyliumbase, $C_{21}H_{18}O_3Cl_2$.
— - — -tetrahydroxanthyliumbase, $C_{14}H_{15}O_2Cl$.
— -cinnamaltetrahydroxanthyliumbase, $C_{23}H_{22}O_2$.
— -cumarinobuttersäure, $C_{14}H_{14}O_4$.
— - — -nitril, $C_{14}H_{13}O_2N$.
— -cyclo-hexan, C_7H_{14}.
— - — -hexanol, $C_7H_{14}O$.
— - — -hexanon, $C_7H_{12}O$.
— - — -hexen, C_7H_{12}.
— - — -pentencarbonsäure, $C_7H_{10}O_2$.
— -dichlor-methyl-cyclohexan, $C_8H_{14}Cl_2$.
— - - - - - -diäthylcyclohexanon, $C_{12}H_{20}OCl_2$.
— -dihydroberberin, $C_{21}H_{21}O_4N$.
— -dioxy-benzaltetrahydroxanthyliumbase, $C_{21}H_{20}O_4$.
— - — -tetrahydroxanthyliumbase, $C_{14}H_{16}O_4$.

Methylen, reaktionsfäh. — in Oxoniumverbb., Borsche-Wunder 411, 38ff.
— -campher, Drehungsvermögen v. Alkyl- u. Arylderivaten, s. Drehungsvermögen.
— -dioxy-cinnamylidenbenzalaceton, $C_{20}H_{16}O_3$.
— - — -styryl-benzopyryliumbase, $C_{13}H_{14}O_4$.
— - - - - - -methyloxybenzopyryliumbase, $C_{19}H_{16}O_5$.

Methyl-homopiperidinsäure, $C_6H_{13}O_2N$.
— -indon, $C_{10}H_8O$.
— -methoxybenzaltetrahydroxanthyliumbase, $C_{22}H_{22}O_3$.

Methyl-methyl-acetopiperidin, $C_9H_{17}ON$.
— - — -cumarinobuttersäure, $C_{15}H_{16}O_4$.
— - - - - -nitril, $C_{15}H_{15}O_2N$.
— - — -piperylmethylalkin, $C_9H_{19}ON$.
— -nitrobenzaltetrahydroxanthyliumbase, $C_{21}H_{19}O_4N$.
— -octanonal, $C_9H_{16}O_2$.
— -oximidotetrahydroxanthyliumbase, $C_{14}H_{15}O_3N$.
— -oxy-benzal-oxytetrahydroxanthyliumbase, $C_{21}H_{20}O_4$.
— - - - - -tetrahydroxanthyliumbase, $C_{21}H_{20}O_3$.
— - — -tetrahydroxanthyliumbase, $C_{14}H_{16}O_3$.
— -phenacylanilin, $C_{15}H_{15}ON$
— -phenanthrencarbonsäure, $C_{16}H_{12}O_2$.
— -phenylpentoxazol, $C_{11}H_{11}ON$.
— -pipecolylmethylalkin, $C_9H_{19}ON$.
— -piperonyliden-chlortetrahydroxanthyliumbase, $C_{22}H_{19}O_4Cl$.
— - — - tetrahydroxanthyliumbase, $C_{22}H_{20}O_4$.
— -piperylmethylalkin, $C_8H_{17}ON$.
— -pyridon, $C_6H_{11}ON$.
— -salicylalmethyl-R-hexanon, $C_{15}H_{18}O_2$.
— -tetra-hydro-berberin, $C_{21}H_{23}O_4N$.
— - - - - -picolin, $C_7H_{13}N$.
— - - - - -xanthyliumbase, $C_{14}H_{16}O_2$.
— - — -oxyanthrachinon, $C_{15}H_{10}O_6$.
— - tribromtetraoxyanthrachinon, $C_{15}H_7O_6Br_3$.
— -trioxyanthrachinon, $C_{15}H_{10}O_5$.
— -zimtsäure, $C_{10}H_{10}O_2$.

Metoxazine, s. Pentoxazole.

Millonsche Base (u. Chlorid), Konstit., Weitz 410, 159.

Mohnfarbstoffe (s. Mekocyanin), Willstätter-Weil 412, 231ff.; zweites Anthocyan 232, 239.

Molekülverbindungen, farbige organische, Pfeiffer 412, 253ff., vgl. Chinhydrone, Verbb. v. Nitrokörpern, Halochromieverbindungen v. Ketonen u. dgl.

Digitized by Google

Monoamminaurioxyd, Weitz **410**, 130, 190, Konstit. 154.
Myrtenol, Drehungsvermögen von Estern des Myrtenols, s. Dreh.-Verm.
Myrtillidin, $C_{16}H_{12}O_7$.
Myrtillin, $C_{22}H_{22}O_{12}$.

N.

Naphthalinazobenzyldihydroberberin, $C_{37}H_{31}O_4N_3$.
Naphthochinonderivate aus Oxyanthrachinonen, Dimroth-Schultze **411**, 339ff.
Naphthsultam, $C_{10}H_7O_2NS$.
— -chinon, $C_{10}H_5O_3NS$.
— -hydrochinon, $C_{10}H_7O_3NS$.
— -phenazin, $C_{16}H_9O_2N_3S$.
Naphthyl-phenacylamin, $C_{18}H_{15}ON$.
— -phenyl-acetyloxypyrrol, $C_{22}H_{17}O_2N$.
— - — -pyrrolon, $C_{20}H_{15}ON$.
Nitro-chlorstilbencarbonsäure, $C_{15}H_{10}O_4NCl$.
— -isatogensäure, $C_9H_4O_6N_2$.
— -körper (Nitrokohlenwasserstoffe). Verbb. m. arom. Kohlenwasserst., Phenolen u. Aminen, Pfeiffer **412**, 263ff., Farbregeln 264, Konstit. 267; Darst. usw. 297ff.; Halochromieverbb. (v. Nitro-styrolen u. -stilbenen) m. Metallsalzen u. Säuren 271.
— -methoxyphenylisatogen, $C_{15}H_{10}O_5N_2$.
— -methyl-phenylisatogen, $C_{15}H_{10}O_4N_2$.
— - — -stilbencarbonsäure, $C_{16}H_{13}O_4N$.
Nitrone, Pfeiffer **411**, 83.
Nitro-oxyphenylisatogen. $C_{14}H_8O_5N_2$.
— -phenyl-isatogen, $C_{14}H_8O_4N_2$.
— - — - — -sulfonsäure, $C_{14}H_8O_7N_2S$.
— - — -propiolsäure, $C_9H_5O_4N$.
— -stilben, $C_{14}H_{11}O_2N$.
— - —, Umw. v. o-Nitro-stilbenchloriden u. -chlorstilbenen in Isatogene (dch. Licht), Pfeiffer **411**, 74.
Nitro-stilben-chlorid, $C_{14}H_{11}O_2NCl_2$.
— - — -dichloridcarbonsäure, $C_{15}H_{11}O_4NCl_2$.
— -tolan, $C_{14}H_9O_2N$.
— - —, Umw. der o- —e in Isatogene (dch. Licht u. a.), Pfeiffer **411**, 75; Einw. v. konz. H_2SO_4 90, 95.

O.

Oenidin, $C_{17}H_{14}O_7$.
Oenin, $C_{23}H_{24}O_{12}$.
Oxäthylbenzamid, $C_9H_{11}O_2N$.
Oxoniumverbindungen (s. d. -Basen) mit reaktivem Methylen, Borsche-Wunder **411**, 38ff.: Kond. m. Aldehyden 42, m. HNO_2 43.
Oxy-anthra-chinone, Synthese, Dimroth-Fick **411**, 316ff.; Abbau zu Derivv. d. Naphthochinons, Dimroth-Schultze **411**, 339ff.
— - — -purpurin, $C_{14}H_8O_6$.
— -benzylamin, C_7H_9ON.
— - des-methylisopropyldihydroberberinhydrat, s. $C_{24}H_{29}O_6N$.
— -flavopurpurin, $C_{14}H_8O_6$.
— -hydrochinon, $C_6H_6O_3$.
— -ketone, „Salzfarbe“ u. „Additionsfarbe“, Pfeiffer **412**, 287, 290.
— -methoxy-benzoyldiäthylessigsäure, $C_{14}H_{18}O_5$.
— - — -diäthylindandion, $C_{14}H_{16}O_4$.
— -naphthsultam, $C_{10}H_7O_3NS$.
— - — -chinon, $C_{10}H_5O_4NS$.
— - — -hydrochinon, $C_{10}H_7O_4NS$.
— - — -phenazin, $C_{16}H_9O_3N_3S$.
— -phthalsäure, $C_8H_6O_5$.
— -propylbenzamid, $C_{10}H_{13}O_2N$.
— -styrylmethyloxybenzopyryliumbase, $C_{18}H_{16}O_4$.
Ozon, Einw. v. — a. organ. Verbb., IV., Harries **410**, 1ff., mono- u. dimol. Ozonide 5, Umlagerung bei Ozonisation 7, Auftreten von Acetol bei Ozonidspaltg. 15, Verwend. v. — zur Konstit.-Best. N-haltiger Verbb. 13, 16ff. Nachtrag zur IV. Abh. **411**, 158.
Ozonide, s. Ozon.

Digitized by Google

P.

Paramid, $C_{12}H_3O_6N_3$.
— -säure, $C_{24}H_8O_{13}N_6$.
Pelargonenin, $C_{21}H_{20}O_{10}$.
Pelargonidin, $C_{15}H_{10}O_5$.
Pelargonin, $C_{27}H_{30}O_{15}$.
Penta-chlortetrahydronaphthsultam, $C_{10}H_4O_2NSCl_5$.
— -methyl-cyclo-hexan, $C_{11}H_{22}$.
— - - - - -hexanol, $C_{11}H_{22}O$.
— - - - - -hexanon, $C_{11}H_{20}O$.
Pentensäuresulfonchlorid, $C_5H_7O_4SCl$.
Pentoxazole (Metoxazine), aus Acyl-β-aminoketonen, Gabriel **409**, 305ff.
Perchlorate von Ketonen, Pfeiffer **412**, 316ff.
Petunidin, $C_{16}H_{12}O_7$.
Petunie, Farbst. d. —, s. Petunin.
Petunin, $C_{28}H_{32}O_{17}$.
Phenyl-aminocrotonsäure, $C_{12}H_{13}O_3N$.
— -methylamin, $C_9H_{11}ON$.
Phenanthrenchinon, $C_{14}H_8O_2$.
Phenetidin-benzylsulfonsäure, $C_{15}H_{17}O_4NS$.
— -methylsulfonsäure, $C_9H_{13}O_4NS$.
Phenoläther, Kond. m. Diäthylmalonylchlorid, Freund-Fleischer **409**, 268ff.
Phenole (u. -äther), Chinhydrone s. d., Verbb. m. Nitrokörpern s. d.
Phenoxy-methoxyzimtsäure, $C_{16}H_{14}O_4$.
— -zimtsäure, $C_{15}H_{12}O_3$.
Phenpentoxazol, Synthese eines —s, Gabriel **409**, 321.
Phenyl-aminozimtsäure, $C_{15}H_{13}O_2N$.
— -äthoxymaleinsäure, $C_{12}H_{12}O_5$.
— -benzimidazol, $C_{13}H_{10}N_2$.
— -brom-maleinsäure, $C_{10}H_7O_4Br$.
— - - - - -bromphenylimid, $C_{16}H_9O_2NBr_2$.
— -carbostyril, $C_{15}H_{11}ON$.
— -chlor-maleinsäure, $C_{10}H_7O_4Cl$.
— - - - - -phenylimid, $C_{16}H_{10}O_2NCl$.
— -cumarin, $C_{15}H_{10}O_2$.
Phenyl-indoxylcarbonsäure, $C_{15}H_{11}O_3N$.
— -isatogen, $C_{14}H_9O_2N$.
— - - -carbonsäure, $C_{15}H_9O_4N$.
— -maleinsäure, $C_{10}H_8O_4$.
— - - -bromphenylimid, $C_{16}H_{10}O_2NBr$.
— - - -phenylimid, $C_{16}H_{11}O_2N$.
— -methyl-cumarin, $C_{16}H_{12}O_2$.
— - -dihydroberberin, $C_{37}H_{25}O_4N$.
— - - -pentoxazol, $C_{11}H_{11}ON$.
— - - -tetrahydroberberin, $C_{27}H_{27}O_4N$.
— -nitrozimtsäure, $C_{15}H_{11}O_4N$.
— -pentensäuresulfonsäure, $C_{11}H_{12}O_5S$.
— -pyridylchloräthan, $C_{13}H_{12}NCl$.
— -sulfonsäuremonobrompentensäure, $C_{11}H_{11}O_5SBr$.
— -tolyl-acetyl-methylpyrrol, $C_{20}H_{19}ON$.
— - - - - -oxypyrrol, $C_{19}H_{17}O_2N$.
— - - -benzoyl-methylpyrrol, $C_{25}H_{21}ON$.
— - - - - -oxypyrrol, $C_{24}H_{19}O_2N$.
— - - -methylpyrrol, $C_{18}H_{17}N$.
— - - -pyrrolon, $C_{17}H_{15}ON$.
— -trimethylpentoxazol, $C_{13}H_{15}ON$.
— -valeriandisulfonsäure, $C_{11}H_{14}O_8S_2$.
— -zimtsäure, $C_{15}H_{12}O_2$.
— - - -nitril, $C_{15}H_{11}N$.
Phthalimido-methylvaleriansäure, $C_{14}H_{15}O_4N$.
— - propylmethylacetessigsäure, $C_{16}H_{17}O_5N$.
Physikalische Eigenschaften, Beziehungen zw. Konstit. u. — — isomerer u. homologer hydroaromat. Verbb., v. Auwers **410**, 287ff. (Dichte, Siedep., spektr. Verh.), vgl. bei Cyclo-hexanen, -hexenen, -hexanolen u. -hexanonen; Zus.-Fassung üb. isomere 329, üb. homologe 331, üb. die Analogen der 4 Körperklassen 333.
Picolin, C_6H_7N.
Pikrinsäure, $C_6H_3O_7N_3$.
Pikrotin, $C_{15}H_{18}O_7$.
— -dicarbonsäure, $C_{15}H_{22}O_9$.
— -lacton, $C_{15}H_{18}O_7$.
α- u. β- — -säure, $C_{15}H_{20}O_8$.

Digitized by Google

Pikro-toxin, $C_{30}H_{34}O_{13}$.
— -toxinin, $C_{15}H_{16}O_6$.
— - — -dicarbonsäure, $C_{15}H_{20}O_8$.
— -toxinsäure, $C_{15}H_{18}O_7$.

Pinen, $C_{10}H_{16}$.

Piperidylaldehyd, $C_6H_{11}ON$.

Piperylen, C_5H_8.

Polymorphismus u. chem. Konstitution, Tabelle, Schaum-Schaeling-Klausing **411**, 189ff.

Prehnitsäure, $C_{10}H_6O_8$.

Propyl-methyl-berberinal, $C_{24}H_{27}O_5N$.
— - — - — -hydrat, $C_{24}H_{29}O_6N$.
— - — -berberinpseudocyanid, $C_{25}H_{28}O_5N_2$.
— - — -dihydroberberin, $C_{24}H_{27}O_4N$.

Prunicyanin (Farbst. d. Schlehe), Willstätter-Zollinger **412**, 164, Konstit., Vergl. m. Mekocyanin 166, Gewinng. 175, Chlorid 177, Hydrolyse 178, „Verteil.-Zahl" 210.

Pseudo-äthylmethyltetrahydroberberin, $C_{23}H_{27}O_4N$.
— -benzyltetrahydroberberin, $C_{27}H_{27}O_4N$.
— -des-methyl-äthylmethyltetrahydroberberin, $C_{24}H_{29}O_4N$.
— - — - — -isobutylmethyltetrahydroberberin, $C_{26}H_{33}O_4N$.
— -dimethyltetrahydroberberin, $C_{22}H_{25}O_4N$.
— -isoamylmethyltetrahydroberberin, $C_{26}H_{33}O_4N$.
— -isobutylmethyltetrahydroberberin, $C_{25}H_{31}O_4N$.
— -isopropylmethyltetrahydroberberin, $C_{24}H_{29}O_4N$.
— -phenylmethyltetrahydroberberin, $C_{27}H_{27}O_4N$.

Purpurin, $C_{14}H_8O_5$.

Pyridil, $C_{12}H_8O_2N_2$.

Pyridoin, $C_{12}H_{10}O_2N_2$.

Pyridostilben, $C_{12}H_{10}N_2$.

Pyridoylpyridylcarbinol, $C_{12}H_{10}O_2N_2$.

Pyridyl-aldehyd, C_6H_5ON.
— -carbinol, C_6H_7ON.

Pyrrole, Synthese v. — n aus 1,3-Diketonen u. Phenacylaminen, Almström **409**, 291ff., Bldg. v. C-Acetylverbb. 295; Synthese v. — (u. Oxypyrrolen) aus β-Ketonsäureestern u. Aminoketonen, Almström **411**, 350ff.

Pyryliumsalze (s. d. -Basen) mit reaktionsfäh. Methylen, Borsche-Wunder **411**, 39ff.

R.

Refraktion, s. Spektrochemie.

Resorcindimethyläther, $C_8H_{10}O_2$.

Rhamnose, $C_6H_{12}O_5$.

Rhodinal. $C_{10}H_{18}O$.

Ringe mit dreifacher Bindung, Ruggli **412**, 1ff.

Rotationsdispersion, s. Drehungsvermögen.

Rutin, $C_{27}H_{30}O_{16}$.

S.

Salicyl-amin, C_7H_9ON.
— -säure-aminophenylester, $C_{13}H_{11}O_3N$.
— - — - — -äthyl-sulfonsäure, $C_{15}H_{15}O_6NS$.
— - — - — -benzyl- —, $C_{20}H_{17}O_6NS$.
— - — - — -methyl- —, $C_{14}H_{13}O_6NS$.
— - — - — -propyl- —, $C_{16}H_{17}O_6NS$.

Salvia, Anthocyan d. rotblühenden — -Arten, s. Salvianin.

Salvianin (Farbst. d. rotblüh. Salvia), Willstätter-Bolton **412**, 113ff., Konstit. 115, Gewinnung 118ff., Pikrat, Chlorid 121, Umwandl. in Salvin 116, 124, in Salvinin 115, 127.

Salvin, $C_{27}H_{26}O_{13}$.

Salvinin, $C_{27}H_{30}O_{15}$.

Schlehe, Farbst. d. —, s. Prunicyanin.

Semidin-Umlagerung, Franzen-v. Fürst **412**, 19ff.

Digitized by Google

Sesquiamminauri(hydr)oxyd, Weitz **410**, 125, 182ff., Konstit. 148ff., Einw. v. NH_4Cl-Lös. 177.

Siedepunkt, s. physik. Eigensch.

Sommeraster, Zwei Anthocyane d- —, s. Asterin u. Callistephin.

Sorbinsäure, $C_6H_8O_2$.

Spektrochemie: Verh. v. hydroarom. Verb. mit *gem.*-Dialkylgruppen, v. Auwers-Lange **409**, 161; Unterscheidung isomerer u. homologer hydroaromat. Verbb., v. Auwers **410**, 288ff.; homol. Cyclohexane 294ff., Cyclohexene 299ff., Cyclohexanole 308ff., Cyclohexanone 319ff.; Zus.-Fassg. üb. isom. 329, homol. 331, Vergl. d. Analogen in d. vier Körperklassen 333.

Stiefmütterchen, Farbst. des viol. —s, s. Violanin.

Stilbazol, $C_{13}H_{11}N$.

Stilben, $C_{14}H_{12}$.
— -derivate, Konfig.-Best., Stoermer **409**, 13, 20, 36; Umlag. v. —n dch. ultraviol. Licht 20, 29ff.

Styrol, C_8H_8.

Succinylbisamidonitrotolan, $C_{32}H_{22}O_6N_4$.

ω-Sulfonsäuren v. Aminen, Konstit., Abelin-Perelstein **411**, 218, Verh. 230ff. (ω- — d. Salicylsäure-p-aminophenylesters u. a. s. diese).

T.

Terpenylamin, $C_{10}H_{17}N$.

Tetra-bromchinon, $C_6O_2Br_4$.
— -chlor-chinon, $C_6O_2Cl_4$.
— - — -dihydronaphthsultam, $C_{10}H_3O_2NSCl_4$.
— - — -ketotetrahydronaphthsultam, $C_{10}H_3O_3NSCl_4$.
— -hydro-acettoluol, $C_9H_{14}O$.
— - — -berberin, $C_{20}H_{21}O_4N$.
— - — -des-methylmethyldihydroberberin, $C_{22}H_{27}O_4N$.
— - — -pyridine, Verh. einiger — u. Reakt. m. Aldehyden, Lipp-Widnmann **409**, 79ff., 89, 90.

Tetra-methyl-benzol, $C_{10}H_{14}$.
— - — -cyclo-hexan, $C_{10}H_{20}$.
— - — - — -hexanol, $C_{10}H_{20}O$.
— - — - — -hexanon, $C_{10}H_{18}O$.
— - — -diamino-diphenyl-methan, $C_{17}H_{22}N_2$.
— - — - — - — -pyridyl-carbinol, $C_{22}H_{25}ON_3$.
— - — - — - — - — -methan, $C_{22}H_{25}N_3$.
— - — -pentoxazol, $C_8H_{13}ON$.

Tetramminaurisalze, Weitz **410**, 132ff., Nitrat 132, 197, Doppelnitrate 134, 199, Phosphat 202, Oxalat-nitrat u. -perchlorat 134, 203, 204, Perchlorat 203, Chlorat 205, Sulfate (saure —, Sulfat-nitrate u. -perchlorate) 134, 206ff., Chromat 212; Umwandlungen 132, 213ff., Einw. v. Halogeniden 136, 216ff.

Tetraoxyanthrachinon, $C_{14}H_8O_6$.

Thio-äther d. Anthrachinonreihe, Darst., Schaarschmidt **409**, 59ff., 65.
— -xanthone d. Anthrachinonreihe, Darst., Schaarschmidt **409**, 59ff., 67, färberische Eigensch. 70.

Tolylphenylketon, $C_{14}H_{12}O$.

Tribrom-coccin, $C_{15}H_7O_6Br_3$.
— -oxyanthrapurpurin, $C_{14}H_5O_6Br_3$.
— -tetraoxyanthrachinon, $C_{14}H_5O_6Br_3$.

Trichlor-anilidodihydronaphthsultam, $C_{16}H_9O_2N_2SCl_3$.
— -dihydronaphthsultam, $C_{10}H_4O_2NSCl_3$.
— -naphthsultam, $C_{10}H_4O_2NSCl_3$.

Trimethyl-bromcyclohexan, $C_9H_{17}Br$.
— -cyclo-hexan, C_9H_{18}.
— - — -hexanol, $C_9H_{18}O$.
— - — -hexanon, $C_9H_{16}O$.
— - — -hexen, C_9H_{16}.
— - — -hexyl-bromid, $C_9H_{17}Br$.
— - — - — -chlorid, $C_9H_{17}Cl$.
— -dibromcyclohexan, $C_9H_{16}Br_2$.
— -dichlormethylcyclohexanon, $C_{10}H_{16}OCl_2$.
— -mellimid, $C_{15}H_9O_6N_3$.
— -paramid, $C_{15}H_9O_6N_3$.

Digitized by Google

Trimethyl-pentenylammoniumbase, $C_8H_{19}ON$.
Trinitro-benzol, $C_6H_3O_6N_3$.
— -chlorstilben, $C_{14}H_8O_6N_3Cl$.
— -stilben, $C_{14}H_9O_6N_3$.
— - — -bromid, $C_{14}H_9O_6N_3Br_2$.
— - — -chlorid, $C_{14}H_9O_6N_3Cl_2$.
Trioxy-anthrachinon, $C_{14}H_8O_5$.
— -benzoylbenzoesäure, $C_{14}H_{10}O_6$.
Triphenylmethanfarben, Carbinolbildung, Willstätter-Weil **412**, 235. Farbe, Vergl. m. Halochromieverbb., Pfeiffer **412**, 288.

V.

Valeriandisulfonsäure, $C_5H_{10}O_8S_2$.
Veratrol, $C_8H_{10}O_2$.
Vinylacrylsäure, $C_5H_6O_2$.
Violanin (Farbst. d. viol. Stiefmütterchens), Willstätter-Weil **412**, 179, Konstit., Verhältn. v. Glucose u. Rhamnose 180, Gewinng. 182, Chlorid 184, Pikrat, Analyse, Spaltg. 186.
Vitis riparia, Farbst. v. —, Willstätter-Zollinger **412**, 201, Gewinng., Chlorid 214, Methoxylbest., Eig. 215; Anthocyanidin a. — 203, 214, Methoxylbest. 215, Eig. 216.

W.

Wanderung des Acylrestes in O-Acylverbb. v. Aminoalkoholen, Gabriel **409**, 307ff., 326.
Weintraube, Farbstoffe d. — (s. Oenin), Willstätter-Zollinger **412**, 195ff., Variabilität des Farbst. 199, Vork. v. Oenidin u. dessen Diglucosid 199, 206, s. a. Vitis riparia u. Ampelopsis (Vergl. d. verschied. Weinfarbstoffe 214).
Winteraster (Chrysanthemum), Anthocyan d. —, s. Chrysanthemin.

X.

Xanthyliumsalze (s. d. -Basen) m. reakt.-fäh. Methylen, Borsche-Wunder **411**, 39ff.

Z.

Zimtsäuren, stereoisom. α-substit. —, Stoermer-Voht **409**, 36ff.
Zinn-bromid, Verbb. v. Ketonen mit H_2SnBr_6, Pfeiffer **412**, 330ff.
— -chlorid, Verbb. v. Ketonen mit —, Pfeiffer **412**, 306ff., mit H_2SnCl_6 329ff.

Formelregister.

C_2-Gruppe.

C_2H_7ON Aminoäthylalkohol, Überg. v. O- in N-Benzoylverb., Gabriel **409**, 326.

C_3-Gruppe.

$C_3H_6O_2$ Acetol, Spaltprod. v. Citronellal-ozonid, Harries-Comberg **410**, 15, 48.

Digitized by Google

3III

C_3H_9ON β- u. γ-Amino-propylalkohol, Überg. v. O- in N-Benzoylverb., Gabriel **409**, 326.

C_4-Gruppe.

C_4H_6O Crotonaldehyd, Diäthylacetal, a. Dimethylamino-butyraldehyd-acetal, Harries-Düvel **410**, 67, 69.

4III

$C_4H_2O_4N_2$ Alloxan, Kond. m. Harnstoff zu Harnsäureglykol, Behrend-Zieger **410**, 342, Harnstoff-Verb. 348 (s. a. 344), K-Salz 351 (s. a. 353).

$C_4H_4O_5N_2$ Alloxansäure, Kond. m. Harnstoff, Behrend-Zieger **410**, 340, Harnstoff-Salz 344, 347, 354, Ca-Salze 346, K-Salz 353, freie — 355, Methylester 356, Bildg. v. Allantoin 358.

$C_4H_6O_3N_4$ Allantoin, aus Alloxansäure, Behrend-Zieger **410**, 358, aus Harnsäure 362ff., Methylierg. 372.

C_4H_9ON β-Aminoäthylmethylketon, N-Benzoylverb., Amidchlorid ders. u. Bldg. v. Pentoxazol, Gabriel **409**, 315; Enol-O-Benzoylverb. u. Umlag. in N- — 317.

C_5-Gruppe.

C_5H_8 Cyclopenten, Ozonide u. Oxozonide, Harries-Wagner **410**, 29ff.
Piperylen, Konstit., Harries-Düvel **410**, 19, Darst. 56, 58, Tetrabromid, Einw. v. Ozon 59.

5II

$C_5H_6O_2$ Vinylacrylsäure, Darst. a. Valeriandisulfonsäure, Nottbohm **412**, 53, 73, Tetrabromid 74.

C_5H_8O Cyclopentanon, Darst., Red., Selbstkond., Harries-Wagner **410**, 36; Darst., opt. Eig., v. Auwers-Hinterseber-Treppmann **410**, 281.

5III

$C_5H_4O_3N_4$ Harnsäure, Verlauf d. Oxyd. in alkal. Lösung, Behrend-Zieger **410**, 337ff., 339, 341, Oxyd.-Verss. m. $KMnO_4$ 361ff.

$C_5H_6O_5N_4$ Harnsäureglykol, Verh. geg. Alkali, Behrend-Zieger **410**, 338, Darst. 342, Anhydrid 343, Spaltg. dch. HCl 347.

$C_5H_8O_3N_4$ β-Methylallantoin, Behrend-Zieger **410**, 372.

$C_5H_{10}O_8S_2$ Valerian-β,δ-disulfonsäure, Synth., Nottbohm **412**, 53, Darst., K-Salz 67, Anilinsalz d. Monoanilids 72, Kalischmelze d. K-Salzes 73.
Isomere Säure (?), Nottbohm **412**, 53, K-Salz 68.

Digitized by Google

5 IV

$C_5H_7O_4SCl$ $\Delta^{\alpha,\beta}$-Pentensäure-δ-sulfonchlorid (?), Nottbohm **412**, 70.

C_6-Gruppe.

C_6H_6 Benzol, Sulfonierung bei Gegenwart v. Katalysatoren (Hg, Cd, Al, Pb, As, Bi, Se, Mn), Mono-, Meta-di- u. Para-di-sulfonsäue u. Gleichgew. zw. letzteren, Mohrmann **410**, 373ff.

C_6H_{10} Cyclohexen, Ozonide u. Spaltg. ders., Harries-Seitz **410**, 24ff., 35; Darst., opt. Eig., v. Auwers-Hinterseber-Treppmann **410**, 263; phys. Eig., v. Auwers **410**, 299.

C_6H_{12} Cyclohexan, Darst., opt. Eig., v. Auwers-Hinterseber-Treppmann **410**, 262; phys. Eig., v. Auwers **410**, 294.

6 II

C_6H_6O ? Körper aus d. Anilid d. Capron-β,δ-disulfonsäure, Nottbohm **412**, 54, 76.

$C_6H_6O_3$ Oxyhydrochinon, Kond. m. Phthalsäuren zu Purpurinen, Dimroth-Fick **411**, 316ff., 321ff.

$C_6H_6O_6$ Acetyloxymaleinsäure, Methylimid, Mumm **411**, 248.

C_6H_7N α-Picolin, Kond. m. α-Pyridylaldehyd, Harries-Lénárt **410**, 110.

$C_6H_8O_2$ Sorbinsäure, Darst. a. Caprondisulfonsäure, Nottbohm **412**, 54, 77.

$C_6H_9N_3$ o-Aminophenylhydrazin, Benzylidenverb. u. Derivv. ders., s. d. Benzylidenverb. $C_{13}H_{13}N_3$.
m- —, s. Benzylidenverb. $C_{13}H_{13}N_3$.
p- —, Acetylverb. u. Derivate s. d., Verhalten, Franzen-v. Fürst **412**, 38.

$C_6H_{10}O$ Cyclohexanon, Kond.-Prodd. m. α-Pyridylaldehyd, Harries-Lénárt **410**, 113; Darst., opt. Eig., v. Auwers-Hinterseber-Treppmann **410**, 282; phys. Eig., v. Auwers **410**, 319.

$C_6H_{10}O_2$ Adipindialdehyd, opt. Eig., Harries-Seitz **410**, 28.

$C_6H_{12}O$ Cyclohexanol, Darst., opt. Eig., v. Auwers-Hinterseber-Treppmann **410**, 273; phys. Eig., v. Auwers **410**, 308.

$C_6H_{12}O_5$ Rhamnose, Vorkommen in Beerenfarbstoffen, Willstätter-Zollinger **412**, 166, 174, 178, in Rutin 166 Fußn., in Violanin 180.

$C_6O_2Cl_4$ Tetrachlor-o-chinon, Darst., Chinhydrone mit Benzol, Toluol, Xylol, Hexamethylbenzol, Pfeiffer **412**, 294—296.
— -p- — (Chloranil), Chinhydron mit Hexamethylbenzol, Pfeiffer **412**, 293.

$C_6O_2Br_4$ Tetrabrom-p-chinon (Bromanil), Chinhydron mit Hexamethylbenzol, Pfeiffer **412**, 293.

Digitized by Google

6 III

$C_6H_2O_2Cl_2$ 2,5-Dichlor-p-chinon, Chinhydron mit Durol, Pfeiffer **412**, 292, m. Hexamethylbenzol 293.

$C_6H_3O_2Cl$ Monochlor-p-chinon, Chinhydron m. Hexamethylbenzol, Pfeiffer **412**, 291.

$C_6H_3O_6N_3$ s-Trinitrobenzol, Verb. m. Toluol u. m. p-Xylol, Pfeiffer **412**, 297, m. Durol, Hexamethylbenzol u. m. Stilben 298, m. Hexamethyl- u. m. p,p'-Dimethoxy-stilben 299.

$C_6H_3O_7N_3$ Pikrinsäure, Konstit. der „Pikrate", Pfeiffer **412**, 266.

C_6H_5ON α-Pyridylaldehyd, Darst., Eig., Harries-Lénárt **410**, 96, Chlorhydr. 99, Pikrat, saures Sulfit, trimol. Imin 100, Azin 101, Anil 102, Nitrophenylhydrazon u. Chlorhydr. 103, Jodmethylat u. Phenylhydr. dess. 104, Diäthylacetal u. Red. dess. 105, Einw. v. konz. KOH 107, Benzoin-Kond. 108, Kond. m. α-Picolin 110, m. Dimethylanilin 111; Darst.-Vers. 116.
β- —, Darst., Phenylhydrazon, Harries-Lénárt **410**, 115.

$C_6H_6O_3S$ Benzolsulfonsäure, Bildg. a. Benzol + H_2SO_4 bei Gegw. v. Pb, Mohrmann **410**, 376, 382.

$C_6H_6O_6S_2$ Benzoldisulfonsäuren (m- u. p-), Bildg. bei der Sulfonierg. d. Benzols m. Katalysatoren, Gleichgew., Trennung, Mohrmann **410**, 373ff.

C_6H_7ON p-Aminophenol, Salicylsäureester s. $C_{13}H_{11}O_3N$, Kresotinsäureester s. $C_{14}H_{13}O_3N$, Methylsulfonsäure s. $C_7H_9O_4NS$.
α-Pyridylcarbinol, Pikrat, Chloroplatinat, Harries-Lénárt **410**, 107.

$C_6H_{11}ON$ β-Methylpyridon, Lipp-Widnmann **409**, 144—146.
α-Piperidylaldehyd, Diäthylacetal, Harries-Lénárt **410**, 105, HCl-p-Nitrophenylhydrazon 106.

$C_6H_{12}O_8S_2$ Capron-β,δ-disulfonsäure, Synth., Nottbohm **412**, 54, Darst., Anilinsalz d. Monoanilids 74, Zersetz. d. Anilids 54, 76.

$C_6H_{13}ON$ Diacetonamin, N-Benzoylverb. u. Bldg. v. Pentoxazol, Gabriel **409**, 317, Enol-O-benzoylverb. u. Umlag. in N- —, Einw. v. Br 319, N-Acetylverb. u. Bldg. v. Pentoxazol 319.
γ-Dimethylaminobutyraldehyd, Darst.-Vers., Harries-Düvel **410**, 63, Selbst-Kond.-Prod. 64; Diäthylacetal (u. Bioxalat, Pikrat) 65, Verseifg., Jodmethylat u. Aufspaltg. dess. 67.

$C_6H_{13}O_2N$ δ-Amino-α-methylvaleriansäure (α-Methylhomopiperidinsäure), Lipp-Widnmann **409**, 132, 144, 147, Chloroplatinat 146; δ-Lactam s. β-Methylpridon.
γ-Dimethylaminobuttersäure, Chlorhydrat u. Pt-Salz, Harries-Düvel **410**, 62.

Digitized by Google

6IV

$C_6H_{12}ONBr$ β-Bromdiacetonamin, Gabriel **409**, 319.

C_7-Gruppe.

C_7H_{12} Methencyclohexan, Darst., opt. Eig., v. Auwers-Hinterseber-Treppmann **410**, 263.
Methylcyclohexene u. Methencyclohexan, phys. Eig. d. isom., v. Auwers **410**, 300.

C_7H_{14} Methylcyclohexan, phys. Eig., v. Auwers **410**, 294.

7II

$C_7H_6O_2$ Benzoesäure, Einw. a. Dimethylanilin, Neundlinger **409**, 182ff.

$C_7H_6O_3$ Salicylsäure, ω-Sulfonsäuren (s. d.) des — -p-aminophenylesters, Abelin-Perelstein **411**, 216ff., 229ff.

C_7H_9N α,β-Dimethylpyridin (α,β-Lutidin), Darst., Chloraurat, Chloroplatinat, $HgCl_2$-Verb., Pikrat, Lipp-Widnmann **409**, 140, 141, Oxyd. 142.

$C_7H_{10}O_2$ 5-Methylcyclopenten-1-carbonsäure-1, Harries-Comberg **410**, 12, 44, Ag-Salz.

$C_7H_{12}O$ Cycloheptanon, Darst., opt. Eig., v. Auwers-Hinterseber-Treppmann **410**, 283.
1-Methylcyclohexanon-2, Darst., opt. Eig., v. Auwers-Hinterseber-Treppmann **410**, 284.
1- — -3, Darst., opt. Eig., v. Auwers-Hinterseber-Treppmann **410**, 284.
1- — -4, Darst., opt. Eig., v. Auwers-Hinterseber-Treppmann **410**, 285.
Methylcyclohexanone, phys. Eig. d. isom., v. Auwers **410**, 319.

$C_7H_{12}O_2$ Halbaldehyd d. β-Methyladipinsäure (a. Citronellal), Semicarb., Harries-Comberg **410**, 48, 50
— der γ- — (a. Citronellal), Harries-Comberg **410**, 13, 53, Semicarbazon.

$C_7H_{13}N$ α,β-Dimethyl-Δ^2-tetrahydropyridin, Darst., Lipp-Widnmann **409**, 131, 133, Chloroplat., Chloraurat, Pikrat, $HgCl_2$-Verb. 134, 135, Aufspaltg. in wäss. Lösg., Einw. v. Benzoylchlorid, v. NH_2OH 131, 135, 137, Red. 137.
N-Methyltetrahydropicolin, Aufspaltg. in wäss. Lsg., Lipp-Widnmann **409**, 89, 93ff., Benzoylierung, Einw. v. NH_2OH, Semicarbazid; Kond. m. Formaldehyd 90, 96, m. Acetaldehyd 102.

$C_7H_{14}O$ 1-Methylcyclohexanol-1, Darst., opt. Eig., v. Auwers-Hinterseber-Treppmann **410**, 274.
1- — -2, Darst., opt. Eig., v. Auwers-Hinterseber-Treppmann **410**, 275.
1- — -3, Darst., opt. Eig., v. Auwers-Hinterseber-Treppmann **410**, 275.
1- — -4, Darst., opt. Eig., v. Auwers-Hinterseber-Treppmann **410**, 276.

Digitized by Google

Methylcyclohexanole, phys. Eig. d. isom., v. Auwers **410**, 308.

$C_7H_{15}N$ α,β-Dimethylpiperidin, Lipp-Widnmann **409**, 137, Benzoylverb., Chloroplat., Chloraurat, $HgCl_2$-, $SnCl_2$-Verb., Pikrat 138—140, Zn-Staub-Dest. 140.
Dimethylpiperidin von A. W. Hofmann (Dimethylaminopenten-4), Konstit., Harries-Düvel **410**, 17, Synth. 54, 57, Oxalat 58, Ozonisation 61ff., Umlag.-Vers. 69.

7 III

$C_7H_7O_4N$ Acetyloxymaleinsäure-methylimid, Darst., Umw. in Trimethylparamid, Mumm **411**, 248.

C_7H_9ON Salicylamin (o-Oxybenzylamin), Darst., Gabriel **409**, 322, Jodhydrat, Di- u. Mono-acetylverb. 323, Bldg. v. Pentoxazol a. dens. 324, 325.

$C_7H_{13}ON$ 1-Methyl-2-amino-cyclohexanon-4 (cis- u. trans-), Benzoylverbb. (u. Derivv. ders.), Harries-Smith **410**, 72.

$C_7H_{15}ON$ 1-Amino-4-methylbutylmethylketon (a. Dimethyltetrahydropyridin, s. d.), Benzoylverb., Oxim (u. Benzoylverb.), Lipp-Widnmann **409**, 135—137.
N-Methylaminobutylmethylketon (a. N-Methyltetrahydropicolin, s. d.), Benzoylverb., Lipp-Widnmann **409**, 93, Oxim (u. Benzoylverb.), Semicarbazon (Chlorhydrat) 94, 95.

7 IV

$C_7H_9O_4NS$ ω-Methylsulfonsäure des p-Amidophenols, u. Na-Salz, Abelin **411**, 233.

C_8-Gruppe.

C_8H_8 Styrol, Polymerisation, Stobbe **409**, 1ff., Refraktom. Messung, Dunkel- u. Photopolym. bei versch. Tempp., thermische Nachwirkung.

C_8H_{14} Äthencyclohexan, Darst., opt. Eig., v. Auwers-Hinterseber-Treppmann **410**, 269.
1,1-Dimethylcyclohexen-2, Darst.-Vers., v. Auwers-Lange **409**, 153.
1,1- — -3, Darst., opt. Eig., v. Auwers-Lange **409**, 152, 165, Oxyd. 166.
1,2- — -1, Darst., opt. Eig., v. Auwers-Hinterseber-Treppmann **410**, 266.
1,3- — -3, Darst., opt. Eig., v. Auwers-Hinterseber-Treppmann **410**, 267.
1,3- — -5, Darst., opt. Eig., v. Auwers-Hinterseber-Treppmann **410**, 267, Konstit. 268.
1,4- — -1, Darst., opt. Eig., v. Auwers-Hinterseber-Treppmann **410**, 269.
Dimethylcyclohexene u. Methenmethylcyclohexane, phys. Eig. d. isom., v. Auwers **410**, 300—302.

Digitized by Google

C_8H_{16} 1,1-Dimethylcyclohexan, Darst., Eig., v. Auwers-Lange **409**, 149.
1,3- —, Darst., opt. Eig., v. Auwers-Hinterseber-Treppmann **410**, 264.
Dimethylcyclohexane, phys. Eig. d. isom., v. Auwers **410**, 294.

8 II

$C_8H_6O_5$ 4-Oxyphthalsäure, Darst., Kond. m. Oxyhydrochinon, Dimroth-Fick **411**, 323.

$C_8H_8O_3$ (o- u. m-)Kresotinsäure, p-Aminophenylester siehe $C_{14}H_{13}O_3N$.

$C_8H_{10}O_2$ Hydrochinondimethyläther, Kond. m. Diäthylmalonylchlorid, Freund-Fleischer **409**, 268, 276.
Resorcindimethyläther, Kond. m. Diäthylmalonylchlorid, Freund-Fleischer **409**, 275.
Veratrol (Brenzcatechindimethyläther), Kond. m. Diäthylmalonylchlorid, Freund-Fleischer **409**, 271, 283.

$C_8H_{11}N$ Dimethylanilin, Einw. v. Benzoesäure, Neundlinger **409**, 182ff.

$C_8H_{14}O$ 1,3-Dimethylcyclohexanon-5, Darst., opt. Eig., v. Auwers-Hinterseber-Treppmann **410**, 285, Semicarbazon 287.
Dimethylcyclohexanone, phys. Eig. d. isom., v. Auwers **410**, 320, 325, 330.

$C_8H_{14}O_2$ 2,7-Diketooktan, Schmelzp., v. Auwers-Lange **409**, 153.
β,β-Dimethyladipindialdehyd, Disemicarb. u. Di-p-nitrophenylhydr., v. Auwers-Lange **409**, 167.

$C_8H_{14}O_4$ β,β-Dimethyladipinsäure, v. Auwers-Lange **409**, 166.

$C_8H_{14}Cl_2$ 1-Methyl-1-dichlormethylcyclohexan, Darst., opt. Eig, v. Auwers-Lange **409**, 151, 163.

$C_8H_{15}N$ N-Äthyl-Δ^2-tetrahydro-α-methylpyridin (Äthyltetrahydropicolin, N-Äthyl-α-pipecolein), Darst., Chloroplatinat, Pikrat, Lipp-Widnmann **409**, 111, 112, Aufspaltg. in wäss. Lösung 89, 113ff., Einw. v. Benzoylchlorid, NH_2OH, Semicarbazid; Einw. v. Formaldehyd 91, 115, v. Acetaldehyd 124.

$C_8H_{15}Br$ 1,3-Dimethylcyclohexylbromid-5, Darst., opt. Eig., Red., v. Auwers-Hinterseber-Treppmann **410**, 264.

$C_8H_{16}O$ 1,1-Dimethylcyclohexanol-4, Darst., opt. Eig., v. Auwers-Lange **409**, 164, H_2O-Absp. 165.
1,3- — -3, Darst., opt. Eig., v. Auwers Hinterseber-Treppmann **410**, 277.
1,3- — -5, Darst., opt. Eig., v. Auwers-Hinterseber-Treppmann **410**, 260, 278, Acetat 279.
1,4- — -4, Darst., opt. Eig., v. Auwers-Hinterseber-Treppmann **410**, 277.
Dimethylcyclohexanole, phys. Eig. d. isom., v. Auwers **410**, 309, 310, 318, 330.

Digitized by Google

8III

$C_8H_6O_6N_2$ o,p-Dinitrophenylessigsäure, Chlorid, Anilid, Phenylhydrazid, Pfeiffer **412**, 300–302.

$C_8H_{11}ON$ o-Anisamin, Darst., Verseifg., Gabriel **409**, 322.

$C_8H_{11}ON_3$ p-Acetylaminophenylhydrazin, Darst., Franzen-v. Fürst **412**, 36, 41, Verh. geg. Säuren 36, 38, 44, Salze 41, 42, Benzyliden-, p-Methoxybenzyliden-, Brenztraubensäure-, Dibenzoyl-verb. 42, 43.

$C_8H_{13}ON$ 2,4,4,6-Tetramethylpentoxazol, Gabriel **409**, 320.

$C_8H_{15}ON$ N-Methyl-β-acetopiperidin, Lipp-Widnmann **409**, 91, 96, 101, Oxim 96, HCl-Phenylhydrazon 97, Semicarbazon u. Chlorhydr. 98, Red. 99, Chloraurat 101.

$C_8H_{15}O_2N$ Acetyldiacetonamin (s. Diacetonamin $C_6H_{13}ON$), Gabriel **409**, 319.

$C_8H_{17}ON$ N-Äthylaminobutylmethylketon (a. Äthyltetrahydromethylpyridin s. d.), Benzoylverb., Oxim (u. Benzoylverb.), HCl-Semicarbazon, Lipp-Widnmann **409**, 113–115.

N-Methyl-β-piperylmethylalkin, Lipp-Widnmann **409**, 99, Chloraurat, $HgCl_2$-Doppelsalz 100, Oxyd. 101.

$C_8H_{19}ON$ Trimethylpentenylammoniumbase, Bromid, Harries-Düvel **410**, 55.

C_9-Gruppe.

C_9H_{16} 1,3-Dimethyl-5-methencyclohexan, Darst., opt. Eig., oxyd. Abbau, v. Auwers-Hinterseber-Treppmann **410**, 272.

1,1,2-Trimethylcyclohexen-2, Darst., opt. Eig., v. Auwers-Lange **409**, 157, 174, Nitrosochlorid 175, Oxyd. 157, 176.

1,1,4- — -3, Darst., opt. Eig., v. Auwers-Lange **409**, 154, 167, Nitrosochlorid, Dibromid, Hydrobromid 169, 170, Oxyd. 155, 171; Vergl. d. isom. *gem*-Dimethyl-methylcyclohexene 158.

1,3,5- —, Darst., opt. Eig., v. Auwers-Hinterseber-Treppmann **410**, 270, Add. v. HCl u. v. HBr 271.

Trimethylcyclohexene u. 1-Methen-3,5-dimethylcyclohexan, phys. Eig. d. isom., v. Auwers **410**, 302.

C_9H_{18} Trimethylcyclohexane, phys. Eig. d. isom., v. Auwers **410**, 294.

9II

C_9H_8O ? Körper aus d. Anilid d. δ-Phenyl-β,δ-valeriandisulfonsäure, Nottbohm **412**, 50, 65.

$C_9H_{14}O$ Äthanoyl-4-methylcyclohexen-1 (Tetrahydro-p-acettoluol), Harries-Comberg **410**, 11, 46, Semicarbazon.

Digitized by Google

Unges. Keton a. 1,1,4-Trimethylcyclohexen-3, (1,1-Dimethyl-3-acetocyclopenten-3?), Semicarbazon, v. Auwers-Lange **409**, 155, 172.

$C_9H_{14}Cl_2$ 1,4-Dimethyl-1-dichlormethylcyclohexen-3, v. Auwers-Lange **409**, 173.

$C_9H_{16}O$ Trimethylcyclohexanone, phys. Eig. d. isom., v. Auwers **410**, 321.

$C_9H_{16}O_2$ Methyloctanonal (a. Citronellal), Peroxyd, Ringschluß, Harries-Comberg **410**, 11, 45, Semicarb, 13, 53.

$C_9H_{16}O_3$ β,β-Dimethyl-δ-acetylvaleriansäure, u. Semicarbazon, v. Auwers-Lange **409**, 155, 172; Vergl. m. isom. *gem.*- — -δ- —n 156.
δ,δ- — -δ- —, Semicarb., v. Auwers-Lange **409**, 157, 176.

$C_9H_{16}Br_2$ 1,1,4-Trimethyl-3,4-dibromcyclohexan, v. Auwers-Lange **409**, 169.

$C_9H_{17}N$ N-Äthyl-β-vinylpiperidin, Lipp-Widnmann **409**, 122, Chloroplatinat, $HgCl_2$-Verb., Red. 123.
N,α-Dimethyl-β-vinylpiperidin, Chloraurat, $HgCl_2$-Verb., Lipp-Widnmann **409**, 108, Red. 110.

$C_9H_{17}Cl$ 1,3,5-Trimethylcyclohexylchlorid-1, Darst., opt. Eig., v. Auwers-Hinterseber-Treppmann **410**, 271.

$C_9H_{17}Br$ 1,1,4-Trimethyl-4-bromcyclohexan, v. Auwers-Lange **409**, 170.
1,3,5- — -cyclohexylbromid-1, Darst., opt. Eig., v. Auwers-Hinterseber-Treppmann **410**, 271.

$C_9H_{18}O$ 1,3,5-Trimethyl-cyclohexanol-5, v. Auwers-Hinterseber-Treppmann **410**, 280.
— -cyclohexanole, phys. Eig. d. isom., v. Auwers **410**, 311.

$C_9H_{19}N$ N-β-Diäthylpiperidin, Lipp-Widnmann **409**, 123, Chlorhydrat 124.
N,α-Dimethyl-β-äthylpiperidin, u. Chlorplatinat, Pikrat, Lipp-Widnmann **409**, 110.

9III

$C_9H_4O_6N_2$ o,p-Dinitrophenylpropiolsäure, Pfeiffer **411**, 155, Methylester u. Umw. in Isatogenderiv. **156**, 157.
2-Nitroisatogensäure, Methylester, Pfeiffer **411**, 157.

$C_9H_5O_4N$ Isatogensäure, Konstit., Pfeiffer **411**, 87, Bildg. v. Methylester 99, 149, Oxim dess. 150, Äthylester 151.
o-Nitrophenylpropiolsäure, Darst., Methylester, Pfeiffer **411**, 148, Äthylester 150, Umw. in Isatogensäureester 89, 99, 149, 151.

$C_9H_6O_6N_2$ o,p-Dinitrozimtsäure, Benzolverb., Pfeiffer, **411**, 152, Methylester u. Dichlorid dess. 153, Dibromid u. Methylester dess. 154, 155.

C_9H_9ON 2-Methyl-5,6-benzmetoxazin, u. Salze, Gabriel **409**, 322, 324, 325.

Digitized by Google

$C_9H_{11}ON$ β-Aminopropiophenon; N-Benzoylverb. u. Bldg. v. Pentoxazol, Gabriel **409**, 309; Enol-O-benzoylverb. (u. Salze u. N-Acetylverb. ders.) **311**, Umlag. in N-Benzoyl- — 307, 312, Einw. v. Br 312; N-Acetylverb. u. Pentoxazol 313; Enol-O-acetylverb. u. Umlag. in N- — 314.
Phenacylmethylamin, Bromhydrat, Darst., Almström **409**, 300, Kond. m. Acetylaceton 301.

$C_9H_{11}O_2N$ β-Aminoäthylbenzoat, Wanderung des Acyls, Gabriel **409**, 326.
β-Oxäthylbenzamid, Gabriel **409**, 326.

$C_9H_{17}ON$ N-Äthyl-β-acetopiperidin, Lipp-Widnmann **409**, 91, 115, 121, Chloroplat. u. Chloraurat, Oxim Semicarb., HCl-Phenylhydr. 116—118, Red. 119.
1-Methyl-2-amino-4-äthanoyl(od.-acetyl)-cyclohexan; Benzoylverb. (u. Nitrophenylhydrazon u. Semicarb. ders.), Harries-Morrell **410**, 71; Acetylverb. (u. Semicarb., Nitrophenylhydr., Oxim), Harries-Smith **410**, 83; Formylverb. u. Derivv. 86; Semioxalylverb. u. Derivv. 89; Carbäthoxyverb. u. Derivv. 91, Spaltg. ders.: freies Amin (u. Chlorhydr., Oxim) 92.
N-Methyl-α-methyl-β-acetopiperidin, Lipp-Widnmann **409**, 102, Chloroplatinat u. $HgCl_2$-Doppelsalz 104, Oxim (u. Chlorhydr.) 105, Semicarbazon, Red. 106.

$C_9H_{19}ON$ N-Äthyl-β-piperylmethylalkin, Lipp-Widnmann **409**, 119, $HgCl_2$-Verb. 120, Oxyd. 121, H_2O-Absp. 122.
N-Methyl-α-methyl-β-piperylmethylalkin (N-Methyl-α-pipecolyl-β-methylalkin nach Ladenburg), Lipp-Widnmann **409**, 106, Pt-, Au-, $HgCl_2$-Salz, Absp. v. H_2O 107, 108.

9IV

$C_9H_5O_6N_2Cl$ o,p-Dinitro-μ-chlorzimtsäure, Methylester, Pfeiffer **411**, 154.

$C_9H_6O_6N_2Cl_2$ o,p-Dinitrodichlorhydrozimtsäure, Methylester, Pfeiffer **411**, 153.

$C_9H_6O_6N_2Br_2$ o,p-Dinitrodibromhydrozimtsäure, u. Methylester, Pfeiffer **411**, 154.

$C_9H_{10}ONBr$ β-Amino-α-brompropiophenon, Bromhydrat, Gabriel **409**, 312.

$C_9H_{13}O_4NS$ ω-Methylsulfonsäure des p-Phenetidins, Phenetidin-Salz, Abelin **411**, 243.

C_{10}-Gruppe.

$C_{10}H_{14}$ Durol (Tetramethylbenzol), Chinhydron mit 2,5-Dichlor-p-chinon, Pfeiffer **412**, 292; Verb. m. s-Trinitrobenzol 298.

Digitized by Google

$C_{10}H_{16}$ α-Cyclopentylcyclopenten, Harries-Wagner **410**, 39, Ozonid 40 (s. a. **411**, 159).
Menthadiena. Dihydroterpenylamin, Harries-Smith **410**, 74.
Pinen, Ozonide, Einfl. d. Temp. a. d. Bildg. v. öligen u. festen Oz., Harries-Seitz **410**, 22.

$C_{10}H_{20}$ 1,2,4,5-Tetramethylcyclohexan, phys. Eig., v. Auwers **410**, 294.

10II

$C_{10}H_6O_8$ Mellophansäure (1,2,3,4-Benzoltetracarbonsäure), Konstit., Freund-Fleischer **411**, 14ff., Darst. 24, Dianhydrid 26.
Prehnitsäure (1,2,3,5-Benzoltetracarbonsäure), Konstit., Freund-Fleischer **411**, 14ff., 18, Darst. 33.

$C_{10}H_8O$ α-Methylindon, a. allo-α-Methylzimtsäure, Stoermer-Voht **409**, 49, 55, Semicarbazon 56.

$C_{10}H_8O_4$ Phenylmaleinsäure, p-Bromphenylimid, Almström **411**, 356, 374, Anhydrid 376, Phenylimid 377.

$C_{10}H_{10}O_2$ m-Methoxyzimtaldehyd, Darst., Phenylhydrazon Pfeiffer **412**, 322, 323.
α-Methylbenzopyryliumbase (hypothet.); Kond. des Chlorids m. Piperonal: Methylendioxyverb., Borsche-Wunder **411**, 53.
α-Methylzimtsäure, stereoisomere Formen, Stoermer-Voht **409**, 47ff., Dimorphism. d. stab. Form 48—50, Konstit. d. allo- — 49, Darst. u. Äthylester d. stab. — 50, Methylester, Phenylhydrazinsalz, Amid ders. 51, Umlag. in allo- — 49, 52, Anilinsalz, Methylester, Amid ders. 54, Bldg. v. Methylindon 49, 55.

$C_{10}H_{10}O_4$ Benzol-3,5-dimethyl-1,2-dicarbonsäure, Freund-Fleischer **411**, 18, 32, 33, Anhydrid 31, Oxyd. 35.
— -3,6- — 1,2- —, Freund-Fleischer **411**, 23, Anhydrid 22, Oxyd. 26.

$C_{10}H_{14}O_2$ d,l-Camphenonsäure, Konstit., Aschan **410**, 240ff., Darst. 246, 256, Oxim 247, Überf. in d,l-Camphensäure 243, 248, Äthylester 249, Amid 250, 256, Red. 244, 250.
d- —, Aschan **410**, 252, Amid 253, Überf. in d-Camphensäure 254.
l- —, Aschan **410**, 255, Amid 256.

$C_{10}H_{14}N_2$ Metanicotin, Ozonidspaltg. d. Benzoylverb., Harries-Lénárt **410**, 115.

$C_{10}H_{16}O$ α-Cyclopentylcyclopentanon, Harries-Wagner **410**, 38, Kond. m. Benzaldehyd 39 (s. a. **411**, 159).

$C_{10}H_{16}O_3$ d,l-Camphenolsäure, Aschan **410**, 244, 250.

$C_{10}H_{16}O_4$ d,l-Camphensäure, Konstit., Aschan **410**, 241, Überf. in d,l-Camphenonsäure 242ff., 246, Rückbildg. a. dieser 243, 248.
d- —, Überf. in d-Camphenonsäure u. zurück, Aschan **410**, 252, 254.
l- —, Überf. in l-Camphenonsäure, Aschan **410**, 255.

Digitized by Google

$C_{10}H_{17}N$ α-Carvylamin, Darst., Harries-Smith **410**, 77, Chlorhydrat 78, Benzoylverb. 79, Dichlorhydrat 80, HCl-Absp. daraus 81.
Terpenylamin, a. Carvylamin-Dichlorhydrat, Harries-Smith **410**, 81.

$C_{10}H_{18}O$ Camphenhydrat, Isomerie mit Methylcampheninol, Aschan **410**, 222ff., Konstit. 224, Identität d. — a. Camphenhydrochlorid u. a. (iso-) Bornylchlorid 229, Verh. geg. Acetanhydr. 231, Acetylverb. 232, Phenylurethan 233, Einw. v. koch. Eisessig, Unterscheidung v. (iso-) Borneol u Methylcampheninol 238.
Citronellal, Konstit., Gehalt an Rhodinal, Harries-Comberg **410**, 8ff., 12, Ozonid d. Dimethylacetals u. Spaltg. dess. 40ff., Ozonid d. Semicarbazons u. Spaltg. dess. 13, 51ff.
α-Cyclopentylcyclopentanol, Harries-Wagner **410**, 37, Oxyd. 38, H_2O-Absp. 39.
Methylcampheninol, Isomerie mit Camphenhydrat, Aschan **410**, 222ff., Konstit. 223, Darst. 234, Phenylurethan, H_2O-Absp. 236, Acetylverb. 237, Einw. v. koch. Eisessig, Unterscheidg. v. Camphenhydrat u. (iso-) Borneol 238.
Rhodinal, Vorkommen im Citronellal, Harries-Comberg **410**, 8ff., 12.
1,1,4,4-Tetramethylcyclohexanon-2, Darst., opt. Eig., Semicarb., v. Auwers-Lange **409**, 160, 178.
Tetramethylcyclohexanone, phys. Eig. d. isom., v. Auwers **410**, 322.

$C_{10}H_{18}O_2$ Pinakon aus Cyclopentanon, Harries-Wagner **410**, 37.

$C_{10}H_{19}N$ Dihydrocarvylamin; Benzoylverb. u. Ozonspaltg., Harries-Morrell **410**, 71; Acetylverb. u. Ozonspaltg., Harries-Smith **410**, 82; dito Formylverb. 84; Oxalylverb. 88; Semioxalylverb. u. Ozonspaltg. 89; dito Carbäthoxyverb. 90.
Dihydroterpenylamin (α- u. β-), Bldg. a. Dihydrocarvylamin, Harries-Smith **410**, 70, Ozonspaltg. der Benzoylverbb. 72, 74; Überf. in ein Menthadien 74.

$C_{10}H_{20}O$ 1,1,4,4-Tetramethylcyclohexanol-2, Darst., opt. Eig., v. Auwers-Lange **409**, 160, 176, Oxyd. 178.
Tetramethylcyclohexanole, phys. Eig. d. isom., v. Auwers **410**, 311.

10 III

$C_{10}H_5O_3Br$ 3-Brom-2-oxy-1,4-naphthochinon, aus 3-Aceto- —, Dimroth-Schultze **411**, 345.

$C_{10}H_7O_4Cl$ Phenylchlormaleinsäure, Phenylimid, Almström **411**, 357, 377, Anhydrid 358, 378.

$C_{10}H_7O_4Br$ Phenylbrommaleinsäure, p-Bromphenylimid, Almström **411**, 359, 379.

Digitized by Google

$C_{10}H_{13}O_2N$ β- u. γ-Aminopropylbenzoat, Wanderung des Acyls, Gabriel **409**, 326.
β- u. γ-Oxypropylbenzamid, Gabriel **409**, 326.

$C_{10}H_{16}OCl_2$ 1,4,4-Trimethyl-1-dichlormethylcyclohexanon-2, Eig., Red., v. Auwers-Lange **409**, 176.

$C_{10}H_{19}ON$ N-Äthyl-α-methyl-β-acetopiperidin, Lipp-Widnmann **409**, 124, Chloroplatinat, $HgCl_2$-Verb., Pikrat, Oxim (u. Chloroplat.), Semicarb.(u.Chloroplat.) 126—129, Red. 129.

$C_{10}H_{21}ON$ N-Äthyl-α-methyl-β-piperylmethylalkin, Lipp-Widnmann **409**, 129.

10IV

$C_{10}H_5O_3NS$ 4-Naphthsultamchinon, Verh. Zincke **412**, 78ff., 88, Chlorderivate (s. d.) 80ff., Dichlorid 90, Red. 90.

$C_{10}H_5O_4NS$ 3-Oxy-4-naphthsultamchinon, Zincke **412**, 80, 92, Einw. v. Anilin 93, Red. 94, Phenazin 80, 106.

$C_{10}H_7O_2NS$ Naphthsultam, Unterss. über —, I., Zincke **411**, 195ff., das „Isonaphthsultam" von Dannerth = Acetylverb. 196, Darst. 202, Acetylverb. 203, Einw. v. Cl: Chlorderivv. des — s, d. Dihydro- u. d. Tetrahydronaphthsultams (s. d.) 197, 204ff.; Unterss. über —, II., Zincke-Schürmann **412**, 78ff., Naphthsultamchinon u. Derivv., u. Ketochloride des Tetrahydronaphthsultams (s. d.).

$C_{10}H_7O_3NS$ 4-Oxynaphthsultam (4-Naphthsultamhydrochinon), Zincke **412**, 79, 90, Diacetylverb. 91.

$C_{10}H_7O_4NS$ 3,4-Dioxynaphthsultam(3-Oxy-4-naphthsultamhydrochinon), Zincke **412**, 80, 94, Triacetylverb.

$C_{10}H_8O_2N_2S$ 4-Aminonaphthsultam, Darst., Salze, Zincke **412**, 79, 86, Oxyd. 79, 88, Einw. v. Cl 83, 103, Di- u. Monoacetylverb. 88.

10V

$C_{10}H_3O_2NSCl_4$ 2,3-Dichlor-4-dichlordihydronaphthsultam (Tetrachlordihydronaphthsultam), Zincke **411**, 200, 210. Red. 206, Einw. v. Anilin 214.

$C_{10}H_3O_3NSCl_2$ 2,3-Dichlor-4-naphthsultamchinon, Zincke **412**, 80, 90, 97, Red. 99, Einw. v. Alkali 100, Phenazin 108.

$C_{10}H_3O_3NSCl_4$ 2,3-Tetrachlor-4-ketotetrahydronaphthsultam, Zincke **412**, 81, 83, 90, 103.

$C_{10}H_3O_4NSCl_2$ 2-Dichlor-3,4-diketotetrahydronaphthsultam, Zincke **412**, 84, 93, 104, Phenazin 84, 107.

$C_{10}H_4O_2NSCl_3$ 2-Chlor-4-dichlordihydronaphthsultam (Trichlordihydronaphthsultam), Zincke **411**, 198, 207 (isomere Formen), Einw. v. Anilin 213.
2,3,4-Trichlornaphthsultam, Zincke **411**, 200, 206, Oxyd. m. HNO_3 201; Oxyd. z. Chinon, Zincke **412**, 80, 97.

$C_{10}H_4O_2NSCl_5$ 2-Dichlor-3-chlor-4-dichlortetrahydronaphthsultam (Pentachlortetrahydronaphthsultam), Zincke **411**, 200, 211, Red. 206, Einw. v. Anilin 215.

Digitized by Google

$C_{10}H_4O_3NSCl$ 2-Chlor-4-naphthsultamchinon, Zincke **412**, 80, 95, Red. 96.

$C_{10}H_4O_4NSCl$ 2-Chlor-3-oxy-4-naphthsultamchinon, Zincke **412**, 81, 82, Einw. v. Cl 82, 104, Red. 102, Phenazin 108.

$C_{10}H_5O_2NSCl_2$ 2,4-Dichlornaphthsultam, Zincke **411**, 197, 204, Oxyd. m. HNO_3 201, Acetylverb. 205; Oxyd. z. Chinon, Zincke **412**, 80, 95.

$C_{10}H_5O_3NSCl_2$ 2,3-Dichlor-4-oxynaphthsultam(2,3-Dichlor-4-naphthsultamhydrochinon), Zincke **412**, 81, 99, Diacetylverb.

$C_{10}H_6O_3NSCl$ 2-Chlor-4-oxynaphthsultam (2-Chlor-4-naphthsultamhydrochinon), Zincke **412**, 81, 96, Acetylverb. 97.

$C_{10}H_6O_4NSCl$ 2-Chlor-3,4-dioxynaphthsultam, Zincke **412**, 82, 102, Diacetylverb. 103.

C_{11}-Gruppe.

$C_{11}H_{22}$ Pentamethylcyclohexan, phys. Eig., v. Auwers **410**, 294.

11 II

$C_{11}H_{10}O$ α-Äthylindon, Semicarbazon, Stoermer-Voht **409**, 58.

$C_{11}H_{10}O_2$ Cinnamenylacrylsäure, Darst. a. Phenylvaleriandisulfosäure, Nottbohm **412**, 50, 65, Tetrabromid 66.

$C_{11}H_{12}O_2$ α-Äthylzimtsäure, u. allo-Form, Stoermer-Voht **409**, 57, Anilinsalz (allo-), Konfig. 58.

$C_{11}H_{12}O_3$ 2,4-Dimethyl-9-oxybenzopyryliumbase (hypothet.), Kond. d. Chlorids m. Aldehyden (Salicyl-, Resorcylaldehyd, Piperonal), Borsche-Wunder **411**, 62ff.

$C_{11}H_{20}O$ 2,2,3,6,6-Pentamethylcyclohexanon, phys. Eig., von Auwers **410**, 322.

$C_{11}H_{22}O$ 2,2,4,6,6-Pentamethylcyclohexanol-1, phys. Eig., v. Auwers **410**, 311.

11 III

$C_{11}H_{11}ON$ 2-Methyl-6-phenylpentoxazol, Chlorhydrat, Aufspalt., Gabriel **409**, 314.
2-Phenyl-6-methylpentoxazol, Chlorhydr., Pikrat u, Aufspaltg., Gabriel **409**, 316.

$C_{11}H_{12}O_5S$ δ-Phenyl-$\Delta^{\alpha\beta}$-pentensäure-δ-sulfonsäure, Bildg., Nottbohm **412**, 52, K-Salz 55, Ca-, Ba-Salz, Säure, Bromderivat 56.

$C_{11}H_{13}O_2N$ β-Acetylaminopropiophenon u. O-Acetat d. Enol-β-aminopropiophenons, Gabriel **409**, 313—315, s. β-Aminopropiophenon $C_9H_{11}ON$.
β-Benzoylaminoäthylmethylketon u. O-Benzoat d. Enol-β-aminoäthylmethylketons, Gabriel **409**, 315, 317, s. β-Aminoäthylmethylketon C_4H_9ON.

$C_{11}H_{13}O_3N$ Hydrastinin, a. Berberinabkömmlingen, Freund-Fleischer **409**, 192, 224.

Digitized by Google

$C_{11}H_{14}O_8S_2$ δ-Phenyl-β,δ-valeriandisulfonsäure, Synth., Nottbohm **412**, 50, Konstit. 51, Darst., K-Salze 58, Anilinsalz d. Monoanilids 62, Zersetz. d. Anilids 50, 65, Kalischmelze d. K-Salzes 65.
Isomere Säure (?), Nottbohm **412**, 51, K-Salz 61, Anilinsalz d. Monoanilids 64.

$C_{11}H_{30}O_2N_2$ Hexamethylpentamethylendiammoniumbase, Bromid, Harries-Düvel **410**, 56, Zersetz. dch. Destill. 57 (s. a. **411**, 159).

11IV

$C_{11}H_{11}O_5SBr$ δ-Phenyl-δ-sulfonsäuremonobrompentensäure (?), Nottbohm **412**, 57, Methyl- u. Äthylester 58.

C_{12}-Gruppe.

$C_{12}H_{18}$ Hexamethylbenzol, Chinhydron mit Chlor-p-chinon, Pfeiffer **412**, 291, m. 2,5-Dichlor-p-chinon, Chloranil u. Bromanil 293, m. Tetrachlor-o-chinon u. m. Phenanthrenchinon 296, Verb. m. s-Trinitrobenzol 298.

12II

$C_{12}H_6O_{12}$ Mellitsäure, stickstoffhaltige Derivate, Mumm **411**, 244ff.; Tri-(methylimid) = Trimethylparamid 246ff., Di-(methylimid) = Dimethyleuchronsäure 252ff., Imide (Paramid u. Euchronsäuren a, b u. c) 256ff.

$C_{12}H_8O_4$ 3-Aceto-2-oxy-1,4-naphthochinon, a. Purpurin, Dimroth-Schultze **411**, 340ff., Na-Salz, Phenylhydrazon 344, Einw. v. Br 345.

$C_{12}H_{10}N_2$ α,α-Dipyridyläthylen (Pyridostilben), Harries-Lénárt **410**, 110, Dibromid 111.

$C_{12}H_{12}O_5$ Phenyläthoxymaleinsäure, Anhydrid, Almström **411**, 359, 381.

$C_{12}H_{13}N$ 1,5-Dimethyl-3-phenylpyrrol, Almström **411**, 368.

$C_{12}H_{14}N_4$ 4,4'-Diaminohydrazobenzol (von Lermentoff, exist. nicht), Franzen-v. Fürst **412**, 37.

$C_{12}H_{22}O$ 1,1-Dimethyl-4,4-diäthylcyclohexanon-2, Darst., opt. Eig., Semicarb., v. Auwers-Lange **409**, 181.

$C_{12}H_{24}O$ 1,1-Dimethyl-4,4-diäthylcyclohexanol-2, Darst., opt. Eig., v. Auwers-Lange **409**, 180, Oxyd. 181.

12III

$C_{12}H_3O_6N_3$ Paramid = Mellitsäuretriimid, Darst., Verh., Konstit., Mumm **411**, 256ff., dimol. Paramidsäure 260.

$C_{12}H_4O_8N_2$ Euchronsäure a, Darst., Konstit., Mumm **411**, 263, 268, 272, Euchronreaktion 255.

$C_{12}H_8O_2N_2$ α-Pyridil (2,2-Dipyridylglyoxal), Harries-Lénárt **410**, 109.

$C_{12}H_{10}O_2N_2$ α-Pyridoin (α-Pyridoylpyridylcarbinol), Harries-Lénárt **410**, 108, Oxyd. 109.

Digitized by Google

$C_{12}H_{13}O_3N$ Phenacylaminocrotonsäure, Äthylester, Almström **411**, 353, 367.

$C_{12}H_{15}O_3N$ Ätherbernsteinsäureanilid, Ruggli **412**, 12.

$C_{12}H_{20}OCl_2$ 1-Methyl-1-dichlormethyl-4,4-diäthylcyclohexanon-2, Darst., v. Auwers-Lange **409**, 179, Red. 180.

$C_{12}H_{24}ON$ Selbstkond.-Prod. des γ-Dimethylaminobutyraldehyds, Harries-Düvel **410**, 64.

C_{13}-Gruppe.

$C_{13}H_{10}O$ Benzophenon, Isomerie, α- u. β-Form, Schaum-Schaeling-Klausing **411**, 164ff., Darst. v. beständigem kryst. β- — 164, physik. Eig. v. Schmelzen u. Lösungen d. α- u. β- — (Refraktion, inn. Reibung, Absorpt.-Spektr.) 105ff., Temperatur-Konzentrationsdiagramm, Zustand in Schmelzen v. α- u. v. β- — 174ff., Zustand in Lösungen 184, Zustand in den kryst. Phasen 185, chemische Natur d. Isomerie 187.

$C_{13}H_{10}N_2$ 2-Phenylbenzimidazol, a. Benzyliden-o-aminophenylhydrazin, Franzen-v. Fürst **412**, 28, a. o-Amino-β-benzylphenylhydrazin 32.

$C_{13}H_{11}N$ Stilbazol, Darst., Ozonid u. Spaltg. dess., Harries-Lénárt **410**, 95, 96, HCl-Add.-Prod. 99.

$C_{13}H_{13}N_3$ Benzyliden-o-aminophenylhydrazin, Phenylthioharnstoffverb., Benzoylverb., Franzen-v. Fürst **412**, 27, Einw. v. alkoh. HCl 28, Red. 29.
— -m- —, Verhalten, Franzen-v. Fürst **412**, 39, 47, Darst. 45, Phenylthioharnstoff- u. Dibenzoylverb. 46, Salze 47, 48.

$C_{13}H_{14}O_2$ p-Methoxycinnamylidenaceton, Darst., Pfeiffer **412**, 327.

$C_{13}H_{14}O_4$ 3-Diäthyl-6-oxybenzotetronsäure, Freund-Fleischer **409**, 271, 279, 6-Methoxyverb. 278.
4,5-Dioxy-2-diäthylindan-1,3-dion, Freund-Fleischer **409**, 273, 283.
4,7- — -2- — -1,3- —, Freund-Fleischer **409**, 269, 282, 7-Methoxyverb. 277, 4,7-Dimethoxyverb. 278.
5,6- — -2- — -1,3- —, Freund-Fleischer **409**, 273, 285, Acetylverb., Aufspaltg. 286.

$C_{13}H_{15}N_3$ o-Amino-β-benzylphenylhydrazin, Franzen- von Fürst **412**, 14ff., Farbe u. farbige Salze 15, Spaltg. dch. heiße Säuren 17, 32, do. beim Erhitzen 23, 34, Darst. 29, Chlorhydr. 30, Phenylthioharnstoff- u. Phenylharnstoffverb. 31, Dibenzoylverb. 32.

$C_{13}H_{16}O_4$ Lakton der reduz. Benzol-4,5-dioxy-2-diäthylacetyl-1-carbonsäure, Freund-Fleischer **409**, 274, 290.

$C_{13}H_{16}O_5$ Benzol-4,5-dioxy-2-diäthylacetyl-1-carbonsäure, Freund-Fleischer **409**, 274, 286, Lakton (des Enols) 287.

Digitized by Google

13III

$C_{13}H_8O_2Cl_4$ Chinhydron aus Tetrachlor-o-chinon und Toluol, Pfeiffer **412**, 294.

$C_{13}H_{11}O_3N$ Salicylsäure - p - aminophenylester (p - Amidosalol), Kond. m. Aldehyd-bisulfit-Verb.: ω-Sulfonsäuren (s. d.), Abelin-Perelstein **411**, 216, 222ff.; Abelin **411**, 229, 235ff.

$C_{13}H_{12}NCl$ 1-Phenyl-2-α-pyridyl-?-chloräthan, Harries-Lénárt **410**, 99.

$C_{13}H_{13}ON$ 3,5-Dimethyl-2-benzoylpyrrol, Almström **409**, 294, 302.

$C_{13}H_{13}O_2N$ 1,5-Dimethyl-3-phenylpyrrol-4-carbonsäure, u. Äthylester u. CO_2-Absp., Almström **411**, 354, 367, 368.

$C_{13}H_{15}ON$ 2-Phenyl-4,4,6-trimethylpentoxazol, Gabriel **409**, 317, Salze, Aufspaltg. 318.

$C_{13}H_{17}ON_3$ 4-Dimethylamino-1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon, Verb. m. d. ω-Methylsulfonsäure d. Salicylsäure-p-aminophenylesters, Abelin-Perelstein **411**, 226.

$C_{13}H_{17}O_2N$ Benzoyl-diacetonamin, u. O-Benzoat d. Enols v. Diacetonamin ($C_6H_{13}ON$, s. d.), Gabriel **409**, 317, 318.

$C_{13}H_{17}O_3N$ Ätherbernsteinsäure-o-toluidid, Ruggli **412**, 13.

C_{14}-Gruppe.

$C_{14}H_{12}$ Stilben u. Isostilben, Konfig.-Best. d. beiden, Stoermer-Voht **409**, 13ff., 16, Bildg. a. d. stereoisom. Carbonsäuren 38; Verb. v. Stilben m. s-Trinitrobenzol, Pfeiffer **412**, 298.

14II

$C_{14}H_6O_4$ 1,2,9,10-Anthradichinon (Alizarinchinon), Darst.-Vers., Umwandl., Dimroth-Schultze **411**, 349.
1,4,9,10- — (Chinizarinchinon), Dimroth-Schultze **411**, 347, Umwandlgn. 348.

$C_{14}H_8O_2$ Phenanthrenchinon, Chinhydron mit Hexamethylbenzol, Pfeiffer **412**, 296.

$C_{14}H_8O_4$ 1,2-Dioxyanthrachinon = Alizarin, Oxyd. zu Purpurin, Dimroth-Fick **411**, 327, Oxyd. z. Dichinon 349.
1,4- — = Chinizarin, Oxyd. z. Dichinon, Dimroth-Schultze **411**, 346.

$C_{14}H_8O_5$ 1,2,4-Trioxyanthrachinon = Purpurin, Synth., Dimroth **411**, 316, 323, Bldg. a. Alizarin 327, Oxyd. zu Deriv. d. Naphthochinons 340ff., Bldg. a. Chinizarinchinon 349, a. Alizarinchinon 350.
1,2,6- — = Flavopurpurin, Überf. in Oxyflavop., Dimroth-Fick **411**, 318, 326.
1,2,7- — = Anthrapurpurin, Überf. in Oxyanthrap., Dimroth-Fick **411**, 318, 328.
1,4,6- —, Synth., Dimroth-Fick **411**, 329, Bldg. a. Oxyflavo- u. Oxyanthrapurpurin 319, 330.

Digitized by Google

$C_{14}H_8O_6$ 1, 2, 4, 6 - Tetraoxyanthrachinon = Oxyflavopurpurin, Konstit., Dimroth-Fick **411**, 317ff., Synth., u. Acetylverb. 324, Darst. a. Flavopurpurin **326**, Eig. 327, Red. 330.
1,3,4,6- — = Oxyanthrapurpurin, Konstit., Dimroth-Fick **411**, 319, Darst. a. Anthrapurpurin, Acetylverb. 328, Red. 330, Einw. v. Br 320, 333.

$C_{14}H_{10}O_6$ 2,4,5-Trioxybenzoyl-o-benzoesäure (u. Bldg. v. Purpurin), Dimroth-Fick **411**, 322.

$C_{14}H_{12}O$ p-Tolylphenylketon, Isomerie, α- u. β-Form, Schaum-Schaeling-Klausing **411**, 188.

$C_{14}H_{12}O_2$ p-Methoxybenzophenon, Perchlorat, Pfeiffer **412**, 316.

$C_{14}H_{14}O_4$ α-Methyl-γ^{α}-cumarinobuttersäure, Borsche-Wunder **411**, 70, Nitril 45, 69.

$C_{14}H_{16}O_2$ 3-Methyl-1,2,3,4-tetrahydroxanthyliumbase (hypothet.); Kond. des Chlorids m. Aldehyden, Borsche-Wunder **411**, 54ff. (m. Benz-, Zimt-, p-Oxybenz-, Anis-, Resorcyl-, p-Nitrobenz-aldehyd, Piperonal), Einw. v. HNO_2 44, 67.

$C_{14}H_{16}O_3$ 10-Methyl-12-oxy-1,2,3,4-tetrahydroxanthyliumbase (hypothet.); Chlorid (u. $FeCl_3$-Verb.), Pikrat, Borsche-Wunder **411**, 47, Kond. m. p-Oxybenzaldehyd 65.

$C_{14}H_{16}O_4$ 3 - Diäthyl - 6 - methoxybenzotetronsäure, Freund-Fleischer **409**, 270, 278, Verseifg. 279, Aufspaltg. 271, 280.
10 - Methyl - 11,12 - dioxy - 1,2,3,4 - tetrahydroxanthyliumbase (hypothet.); Chlorid: Borsche-Wunder **411**, 49.
10- — -12,13- — -1,2,3,4- —, Chlorid: Borsche-Wunder **411**, 49.
10- — -12,14- — -1,2,3,4—, Chlorid: Borsche-Wunder **411**, 50.
4-Oxy-7-methoxy-2-diäthylindan-1,3-dion, Freund-Fleischer **409**, 269, 277, Acetat 277, 4-Methoxyverb. 278, Aufspaltg. 269, 281, Verseifg. 282.
5- — -6- — -2- — -1,3- —, Freund-Fleischer **409**, 273, 285, Acetylverb., Aufspaltg. 288.

$C_{14}H_{18}O_5$ Benzol-3(4)-oxy-4(3)-methoxy-6-diäthylacetyl-1-carbonsäure, Freund-Fleischer **409**, 272, 288, Einw. v. Phenylhydrazin 289, Einw. v. JH 274, 290.
— -3- — -6- — -2- — -1- —, Freund-Fleischer **409**, 269, 281.
o-Oxy-m-methoxybenzoyldiäthylessigsäure, Freund-Fleischer **409**, 271, 280.

14III

$C_{14}H_5O_6Br_3$ 2,5,7 - Tribrom - 1,3,4,6 - tetraoxyanthrachinon (Tribromoxyanthrapurpurin), Dimroth-Fick **411**, 320, 333.

$C_{14}H_7O_4Cl$ 3 - Chlor - 1,4 - dioxyanthrachinon (Chlorchinizarin), Dimroth-Schultze **411**, 348.

Digitized by Google

$C_{14}H_7O_6N_3$ 2,3′-Dinitrophenylisatogen, Pfeiffer **411**, 130.

$C_{14}H_8O_4N_2$ o,o′-Dinitrotolan, Red. m. Phenylhydrazin, Ruggli **412**, 3, 8, Einw. v. Na_2S 11.
2,4- —, Einw. v. konz. H_2SO_4, Pfeiffer **411**, 96, 106, Umw. in Isatogen 107.
2-Nitrophenylisatogen, Pfeiffer **411**, 107, N- u. C-Oxim (u. Acetylverb. ders.) 80, 108.
4- —, Pfeiffer **411**, 114.
2′- —, Pfeiffer **411**, 115.

$C_{14}H_8O_5N_2$ 2-Nitro-4′-oxyphenylisatogen, Pfeiffer **411**, 139, 4′-Methoxyverb. 133, 4′-Acetylverb. 135, 4′-Methyläthylacetylverb., 4′-Benzoylverb. 138.

$C_{14}H_8O_8N_2$ Dimethyleuchronsäure = Mellitsäure - di - methylimid, Konstit., Mumm **411**, 252ff., Einw. v. Zn: „Euchronreaktion" 255.

$C_{14}H_9O_2N$ 2-Nitrotolan, Pfeiffer **411**, 103, Umw. in Isatogen 75, 104.
Phenylisatogen, Synth., Pfeiffer **411**, 74, Konstit. 76, Darst. 104, C- u. N-Oxim 80, 105.

$C_{14}H_9O_6N_3$ 2,4,3′-Trinitrostilben, u. Dichlorid, Dibromid, Pfeiffer **411**, 128.
2,4,6- —, Verb. m. Benzol, Anilin, Dimethylanilin u. m. o-Toluidin, Pfeiffer **412**, 305, 306.

$C_{14}H_{10}O_2N_2$ o-Amido-o′-nitrotolan, Darst., Ruggli **412**, 3, 8, Einw. v. Succinylchlorid 3, 10, v. Ätherbernsteinsäurechlorid 3, 11.

$C_{14}H_{10}O_2Cl_4$ Chinhydron a. Tetrachlor-o-chinon u. p-Xylol, Pfeiffer **412**, 295.

$C_{14}H_{10}O_4N_2$ 2,6-Dinitrostilben, Darst., Eig., Chloride, Pfeiffer **411**, 111, Bromid 112.
2,2′- —, Chlorid, Pfeiffer **411**, 115.

$C_{14}H_{10}O_5N_2$ 2,4-Dinitrodesoxybenzoin, a. d. Tolan, Pfeiffer **411**, 96, 107; Darst., Oxim, Pfeiffer **412**, 301, Verb. m. Anilin 302.
2,4-Dinitro-4′-oxystilben, Pfeiffer **411**, 136, Acetylverb. u. Dichlorid ders. 134, 135, Methyläthylacetylverb. u. Dichlorid ders. 137, 138, Benzoylverb. 138.

$C_{14}H_{11}O_2N$ 2-Nitrostilben, stab. u. allo-Form, Darst., Stoermer-Prigge **409**, 34; Darst., Chloride, Pfeiffer **411**, 102.

$C_{14}H_{13}ON$ Benzoylmonomethylanilin, a. Benzoesäure u. Dimethylanilin, Neundlinger **409**, 185.

$C_{14}H_{13}O_2N$ α-Methyl-γ^{α}-cumarinobuttersäurenitril, Borsche-Wunder **411**, 45, 69.

$C_{14}H_{13}O_3N$ (o- u. m-)Kresotinsäure-p-aminophenylester, Chlorhydrate, Abelin **411**, 238, Kond. m. Formaldehyd: ω-Methylsulfonsäuren 239, 240.

$C_{14}H_{15}ON$ 1,5-Dimethyl-3-phenyl-4-acetylpyrrol, Almström **409**, 294, 301, Kond. m. Benzaldehyd 301.

$C_{14}H_{15}O_2Cl$ 4-(5-Chlorsalicylal)-1-methyl-R-hexan-3-on, u. Überf. in Xanthyliumverb., Borsche-Wunder **411**, 45, 46.

Digitized by Google

3-Methyl-13-chlor-1,2,3,4-tetrahydroxanthyliumbase (hypothet.); Chlorid ($FeCl_3$-Verb.): Borsche-Wunder **411**, 47, Kond. m. Aldehyden (Benz-, p-Chlorsalicyl-aldehyd, Piperonal) 60ff.

$C_{14}H_{15}O_3N$ 3-Methyl-4-oximido-1,2,3,4-tetrahydroxanthyliumbase (hypothet.); Chlorid (u. $FeCl_3$-Verb.), Borsche-Wunder **411**, 44, 67, Carbinol (Xanthenol) u. Aufspaltg. dess. 45, 68.

$C_{14}H_{11}O_4N$ δ-Phthalimido-α-methylvaleriansäure, Lipp-Widnmann **409**, 132, 143, Ca-Salz 144.

14 IV

$C_{14}H_8O_6N_3Cl$ 2,4,3′-Trinitro-μ-chlorstilben, Pfeiffer **411**, 94, 129.

$C_{14}H_8O_7N_2S$ 2-Nitrophenylisatogen-4′-sulfonsäure, u. Pyridinsalz, Pfeiffer **411**, 140.

$C_{14}H_9O_4N_2Cl$ 2,2′-Dinitro-μ-chlorstilben, Pfeiffer **411**, 115.
2,6- — -μ- —, Pfeiffer **411**, 94, 113.

$C_{14}H_9O_4N_2Br$ 2,6-Dinitro-μ-bromstilben, Pfeiffer **411**, 93, 113.

$C_{14}H_9O_6N_3Cl_2$ 2,4,3′-Trinitrostilben-chlorid, Pfeiffer **411**, 128, Überf. in Isatogen 130.

$C_{14}H_9O_6N_3Br_2$ 2,4,3′- — -bromid, Pfeiffer **411**, 129.

$C_{14}H_{10}O_4N_2Cl_2$ 2,2′-Dinitrostilbenchlorid, Pfeiffer **411**, 115.
(α- u. β-) 2,6- —, Pfeiffer **411**, 112, Umw. in Isatogen 114.

$C_{14}H_{10}O_4N_2Br_2$ 2,6-Dinitrostilbenbromid, Pfeiffer **411**, 112.

$C_{14}H_{10}O_5N_2Cl_2$ 2,4-Dinitro-4′-oxystilbenchlorid, Acetylverb. u. Umw. in Isatogen, Pfeiffer **411**, 135, Methyläthylacetylverb. 138.

$C_{14}H_{11}O_2NCl_2$ (α- u. β-) 2-Nitrostilbenchlorid, Pfeiffer **411**, 102, Umw. in Tolan 103, in Isatogen 74, 104.

$C_{14}H_{13}O_6NS$ ω-Methylsulfonsäure d. Salicylsäure-p-aminophenylesters, Abelin-Perelstein **411**, 225, Na-, K-, Ca-Salz 222, Verb. m. 4-Dimethylamino-1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon 226, m. Hexamethylentetramin 227, Verbb. d. Alkalisalze m. Xanthinderivv. 228, Verb. m. Salicylsäure-p-aminophenylester 232, 242, 244.

14 V

$C_{14}H_8O_7N_2SCl$ 2,4-Dinitro-μ-chlorstilben-4′-sulfonsäure, u. Umw. in Isatogen, Pfeiffer **411**, 140.

C_{15}-Gruppe.

$C_{15}H_{22}$ 4,6-Dimethyl-2-diäthylhydrinden, Freund-Fleischer **411**, 18, 36.
4,7- — -2- —, Freund-Fleischer **411**, 17, 27.

$C_{15}H_{24}$ Red.-Prod. des 4,6-Dimethyl-2-diäthylindan-1,3-dions, Freund-Fleischer **411**, 19, 37.

Digitized by Google

15II

$C_{15}H_{10}O_2$ α-Phenylcumarin, Stoermer-Prigge **409**, 18, 27.

$C_{15}H_{10}O_5$ 1-Methyl-3,5,8-trioxyanthrachinon, Synth., u. Acetylverb., Dimroth-Fick **411**, 330, aus d. 3,5,7,8-Tetraoxyverb. 320, 331, aus Kermessäure 332.
Pelargonidin, a. Salvinin, Willstätter **412**, 115, 132, a. Salvin, 126, a. Callistephin 151, 162.

$C_{15}H_{10}O_6$ Cyanidin, Eig., Lösl., Willstätter **412**, 246, — a. Chrysanthemin 137, 148, a. Asterin 150, 160, a. Kera- u. Prunicyanin 166, 175, a. Mekocyanin 246; Verbreitung der Glucoside des —s in verschied. Pflanzen 138.
1-Methyl-3,5,7,8-tetraoxyanthrachinon, Synth., Konstit., Dimroth-Fick **411**, 317ff., Darst., Acetylverb. 326, Red. 320, 331.

$C_{15}H_{10}O_7$ Delphinidin, Hydrate des Chlorids, Willstätter **412**, 181, 190ff., — a. Violanin 179, 189, a. d. Farbst. v. Vitis riparia u. a. Ampelopsin 202, a. Petunidin 229; Übersicht ü. d. Vork. v. — in Anthocyanen 181.

$C_{15}H_{11}N$ α-Phenylzimtsäurenitril, u. allo-Form, Stoermer-Voht **409**, 42.

$C_{15}H_{12}O$ Benzalacetophenon, Perchlorat, Pfeiffer **412**, 317.

$C_{15}H_{12}O_2$ α-Phenylzimtsäure u. iso- — (Stilbencarbonsäuren), Konfig.-Best. d. beiden Formen, Stoermer-Voht **409**, 13, 17, 19, 28, Darst. v. allo- — 36, Amide 37, Anilide 38, gegens. Umw. u. Überf. in d. Stilbene 16, 38.

$C_{15}H_{12}O_3$ α-Phenoxyzimtsäure, u. allo-Form, Anilin-Salz (allo), Amide, Stoermer-Voht **409**, 43ff.

$C_{15}H_{14}O$ p-Methoxystilben, stab. u. allo-Form, Darst., Konfig., Stoerner-Prigge **409**, 32.

$C_{15}H_{14}O_6$ 4,7-Dicarboxy-2-diäthylindan-1,3-dion, Freund-Fleischer **411**, 16, 25.

$C_{15}H_{16}O_4$ α-Methyl-γ^{α}-5-methylcumarinobuttersäure, Borsche-Wunder **411**, 72, Nitril 45, 71.

$C_{15}H_{16}O_6$ Pikrotoxinin, Konstit., Horrmann **411**, 276ff., 290, Abspalt. v. Aceton 282ff., 293, Einw. v. Säure: Pikrotoxinsäure 287, 301, v. Alkali u. alkoh. Kali: Pikrotoxinsäure u. Pikrotoxininsäure (bzw. -Ester) 287, 304, 307, 310; Umwandl.-Schema 313.

$C_{15}H_{18}O_2$ 4,6-Dimethyl-2-diäthylindan-1,3-dion, Freund-Fleischer **411**, 17ff., Darst., Aufspaltg. 29, Oxyd. 33, Red. 18, 35.
4,7- — -2- — -1,3- —, Freund-Fleischer **411**, 15ff., Darst., Aufspaltg. 21, Oxyd. 24, Red. 27.
3,13-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydroxanthyliumbase (hypothet.); Chlorid ($FeCl_3$-Doppelverb.), Borsche-Wunder **411**, 46, Kond. m. Aldehyden (5-Methylsalicyl-, p-Oxybenz-aldehyd, Piperonal) 59, 60, Einw. v. HNO_2 44, 70.
4-(5-Methylsalicylal)-1-methyl-R-hexan-3-on, u. Überf. in Xanthyliumverb., Borsche-Wunder **411**, 45.

Digitized by Google

$C_{15}H_{18}O_3$ 3,10 - Dimethyl - 12 - oxy - 1,2,3,4 - tetrahydroxanthyliumbase (hypothet.); Chlorid (u. $FeCl_3$-Verb.), Borsche-Wunder **411**, 50, 52, Anhydrid des Carbinols: Xanthydrols-5 51, 12-Methoxyverb. 52, Kond. m. Salicyl- u. m. Resorcyl-aldehyd 65, 66.

$C_{15}H_{18}O_4$ 4,7-Dimethoxy-2-diäthylindan-1,3-dion, Freund-Fleischer **409**, 269, 278, Verseifg. 282.
5,6- — -2- — -1,3- —, Freund-Fleischer **409**, 273, 284, Verseifg. 285.

$C_{15}H_{18}O_7$ Pikrotin, Konstit., Horrmann **411**, 276ff., 290, Absp. v. Aceton 282ff., 294, Überf. in Pikrotindicarbonsäure 284, 296, in α-Pikrotinsäure 284, 298; Umwandl.-Schema 313.
Pikrotinlacton, Horrmann **411**, 286, 299.
Pikrotoxinsäure, aus α-Pikrotinsäure, Horrmann **411**, 286, 300, a. Pikrotoxinin 287, 301, Ag-Salz, Methyl- u. Äthylester 300—305, 307.

$C_{15}H_{20}O_3$ Benzol-2,5-dimethyl-6-diäthylacetyl-1-carbonsäure, Freund-Fleischer **411**, 15, 21, Oxyd. 22, 25.
— -3,5- — -2- — -1- —, Freund-Fleischer **411**, 18, 29, Methylester 30, Oxyd. 31, 33.

$C_{15}H_{20}O_8$ α-Pikrotinsäure, Bldg., Horrmann **411**, 284, 298, Zerlegg. in d. Hitze 285, 298.
β- —, Überf. in Pikrotindicarbonsäure, Horrmann **411**, 284, 295, Methylester 296.
Pikrotoxinindicarbonsäure, aus Pikrotoxinin, Horrmann **411**, 287, 310, aus α-Pikrotoxininsäure 288, 311, Methyl- u. Äthyl-Halbester a. Pikrotoxinin 287, 306, 308, Dimethylester 306, 312, Diäthylester 309, Ag-Salz 312.

$C_{15}H_{22}O_9$ Pikrotindicarbonsäure, aus β-Pikrotinsäure, Horrmann **411**, 284, 295, aus Pikrotin 296, Ag-Salz 297.

15 III

$C_{15}H_7O_6Br_3$ Tribromcoccin = 1-Methyl - 2,4,7 - tribrom - 3,5,6,8-tetraoxyanthrachinon, Konstit., Dimroth-Fick **411**, 320, 333.

$C_{15}H_8O_2N_2$ 2-Cyanphenylisatogen, Pfeiffer **411**, 116, Oxime 80, 116ff.: N-Oxim (u. Red. u. Acetylverb.) 117, 118, C-Oxim 119; Red. 119, Chinhydron mit 2-Cyanphenylindoxyl 86, 121, Überf. in 2-Carbäthoxyverb. 123.

$C_{15}H_9O_4N$ Phenylisatogen-2-carbonsäure, u. Pyridinsalz, Pfeiffer **411**, 126, Verb. m. Essig- u. m. Propionsäure 97, 127, Methylester 122, Äthylester 123, N-Oxim (u. Acetylverb. u. Red. dess.) d. Esters 124, 125.

$C_{15}H_9O_6N_3$ Trimethylparamid = Trimethylmellimid, Bldg., Verh., Konstit., Mumm **411**, 246ff.

$C_{15}H_{10}ON_2$ 2-Cyanphenylindoxyl (a. d. Isatogen), Pfeiffer **411**, 77, 119, Acetylverb. 120, Chinhydron mit d. Isatogen 86, 121.

$C_{15}H_{10}O_4N_2$ 2-Nitro-4'-methylphenylisatogen, Pfeiffer **411**, 132.

Digitized by Google

$C_{15}H_{10}O_5N_2$ 2-Nitro-4'-methoxyphenylisatogen, Pfeiffer **411**, 133.

$C_{15}H_{11}ON$ Phenylcarbostyril, Stoermer-Prigge **409**, 18, 27.

$C_{15}H_{11}O_3N$ Phenylindoxyl-2-carbonsäure (a. d. Isatogen), Äthylester u. Acetylverb. dess., Pfeiffer **411**, 125.

$C_{15}H_{11}O_4N$ α-Phenyl-o-nitrozimtsäure, Konfig.-Best. d. beiden Formen, Stoermer-Prigge **409**, 17, 18, Herst. d. allo-Form 20, Rückwandl. 21, Amide u. Anilide 22, Red. d. allo- — 27.

$C_{15}H_{12}O_4N_2$ 2,4-Dinitro-4'-methylstilben, u. Dichlorid, Pfeiffer **411**, 130.

$C_{15}H_{12}O_5N_2$ 2,4-Dinitro-4'-methoxystilben, u. Dichlorid, Pfeiffer **411**, 132.

o,p-Dinitro-p'-methyldesoxybenzoin, Darst., Pfeiffer **412**, 303, Verb. m. Anilin 304.

$C_{15}H_{12}O_6N_2$ o,p-Dinitro-p'-methoxydesoxybenzoin, Darst., Pfeiffer **412**, 304, Verb. m. Anilin 305.

$C_{15}H_{13}O_2N$ α-Phenyl-o-aminozimtsäure, Konfig.-Best. d. beiden Formen, Stoermer-Prigge **409**, 18, Überg. d. stabil. Form in Phenanthrencarbonsäure 23, Überf. d. allo- — in allo-α-Phenylzimtsäure 19, 28.

$C_{15}H_{15}ON$ p-Dimethylaminobenzophenon, Neundlinger **409**, 183, 185.

p-Methylphenacylanilin, Darst., Kond. m. Benzoylaceton, Almström **409**, 296.

$C_{15}H_{15}O_2N$ 1- oder 2,4-Diacetyl-3-phenyl-5-methylpyrrol, Almström **409**, 304.

α-Methyl-γ^{α}-5-methylcumarinobuttersäurenitril, Borsche-Wunder **411**, 45, 71.

$C_{15}H_{17}O_3N$ 3,13-Dimethyl-4-oximido-1,2,3,4-tetrahydroxanthyliumbase (hypothet.); Chlorid (u. $FeCl_3$-Verb.), Borsche-Wunder **411**, 44, 70, Carbinol (Xanthenol) u. Aufspaltg. dess. 45, 71.

15 IV

$C_{15}H_{10}O_4NCl$ 2-Nitro-μ-chlorstilben-4-carbonsäure, Darst. u. Umw. in Isatogen, Pfeiffer **411**, 126.

$C_{15}H_{11}O_4NCl_2$ 2-Nitrostilbendichlorid-4-carbonsäure, Äthylester u. Überf. in Isatogen, Pfeiffer **411**, 122.

$C_{15}H_{11}O_4N_2Cl$ 2,4-Dinitro-4'-methyl-μ-chlorstilben, Pfeiffer **411**, 94, 131.

$C_{15}H_{12}O_4N_2Cl_2$ (α- u. β-) 2,4-Dinitro-4'-methylstilbenchlorid, Pfeiffer **411**, 130, Umw. in Isatogen 132.

$C_{15}H_{12}O_5N_2Cl_2$ 2,4-Dinitro-4'-methoxystilbenchlorid, Pfeiffer **411**, 133, Umw. in Isatogen 134.

$C_{15}H_{15}O_6NS$ ω-Äthylsulfonsäure d. Salicylsäure-p-aminophenylesters, Na-Salz, Abelin-Perelstein **411**, 224.

ω-Methylsulfonsäure des (o- u. m-) Kresotinsäure-p-aminophenylesters, u. Na-Salze, Abelin **411**, 240.

$C_{15}H_{17}O_4NS$ ω-Benzylsulfonsäure des p-Phenetidins, Na-Salz, Abelin **411**, 237.

Digitized by Google

C_{16}-Gruppe.

$C_{16}H_{12}O_2$ 5- u. 7-Methylphenanthren-10-carbonsäure, Umlag. in Phenylcumarine, Stoermer-Prigge **409**, 25.
Phenylmethylcumarin, a. 7-Methylphenanthren-10-carbonsäure, Stoermer-Prigge **409**, 25, 26.

$C_{16}H_{12}O_7$ Ampelopsidin, Willstätter-Zollinger **412**, 201, Konstit. 203, Methoxylbest. 215, Eig. 216.
Myrtillidin, Konstit., Willstätter-Zollinger **412**, 196, 206, s. a. 217, Vergl. m. Petunidin 225ff.
Petunidin, Konstit., Willstätter-Burdick **412**, 217, Chlorid 224, Vergl. m. Myrtillidin 225ff., Entmethylierung 229, Spaltg. dch. Alkali 230.

$C_{16}H_{13}N$ 1,3-Diphenylpyrrol, Almström **411**, 357, 376.

$C_{16}H_{14}O_2$ o-Anisalacetophenon, Darst. u. $SnCl_4$-Verb., Pfeiffer **412**, 307, 308.
m- —, Darst. u. $SnCl_4$-Verb., Pfeiffer **412**, 308, 310.
p- —, $SnCl_4$-Verb., Pfeiffer **412**, 311, Perchlorat 318.
Benzal-p-methoxyacetophenon, $SnCl_4$-Verb., Pfeiffer **412**, 306, Perchlorat 318.

$C_{16}H_{14}O_3$ p-Methoxystilbencarbonsäure, stab. u. allo-Form, Amide, Anilinsalz (allo), Stoermer-Prigge **409**, 30, 31, CO_2-Absp. 32.

$C_{16}H_{14}O_4$ α-Phenoxy-p-methoxyzimtsäure, u. allo-Form, Darst., Anilinsalz (allo), Amide, Stoermer-Voht **409**, 45ff.

$C_{16}H_{16}O_2$ p,p'-Dimethoxystilben, Verb. m. s-Trinitrobenzol, Pfeiffer **412**, 299.

$C_{16}H_{20}O_3$ 3,10-Dimethyl-12-methoxy-1,2,3,4-tetrahydroxanthyliumbase (hypothet.), Chlorid ($FeCl_3$-Verb.), Borsche-Wunder **411**, 52.

16 III

$C_{16}H_{10}O_3N_2$ 2-Cyan-4'-methylphenylisatogen, Pfeiffer **411**, 143.

$C_{16}H_{10}O_3N_2$ 2-Cyan-4'-methoxyphenylisatogen, Pfeiffer **411**, 145, Red. 146.

$C_{16}H_{11}O_2N$ Phenylmaleinsäurephenylimid, Almström **411**, 357, 377.

$C_{16}H_{12}O_2N_2$ 2-Cyan-4'-methoxyphenylindoxyl, u. Acetylverb., Pfeiffer **411**, 146.
4-Cyan-2-nitro-4'-methylstilben, Umw. in 4-Carboxäthylverb. u. Dichlorid, Pfeiffer **411**, 141, 142.

$C_{16}H_{12}O_3N_2$ 4-Cyan-2-nitro-4'-methoxystilben, u. Dichlorid, Pfeiffer **411**, 144.

$C_{16}H_{12}NCl$ 1,3-Diphenyl-5-chlorpyrrol, u. Red., Almström **411**, 357, 376.

$C_{16}H_{13}ON$ 2,6-Diphenylpentoxazol, u. Chlorhydrat, Gabriel **409**, 310, Aufspaltg. 306, 310.
1,3-Diphenylpyrrolon-5, Konstit., Umwandl., Almström **411**, 356ff., Darst. 352, 372, Einw. v. Br 374, v. PCl_3 376, Oxyd., Einw. v. PCl_5 377.

Digitized by Google

$C_{16}H_{13}O_4N$	2-Nitro-4′-methylstilben-4-carbonsäure, Äthylester, Pfeiffer **411**, 142.
$C_{16}H_{15}O_2N$	β-Benzaminopropiophenon u. O-Benzoat d. Enol-β-aminopropiophenons, Gabriel **409**, 307, 309ff., s. β-Aminopropiophenon, $C_9H_{11}ON$.
$C_{16}H_{17}O_5N$	Phthalimidopropylmethylacetessigsäure, Äthylester, Lipp-Widnmann **409**, 131, 133.
$C_{16}H_{17}O_6N_3$	Verb. aus s-Trinitrobenzol u. Durol, Pfeiffer **412**, 298.

16 IV

$C_{16}H_7O_3N_3S$	2-Ketodihydronaphthsultam-3,4-phenazin, Zincke **412**, 85, 109, Red. 110.
$C_{16}H_9O_2NBr_2$	Phenylbrommaleinsäure-p-bromphenylimid, Almström **411**, 359, 379, Aufsp. m. Äthylat 381.
$C_{16}H_9O_2N_3S$	Naphthsultam-3,4-phenazin, Zincke **412**, 80, 106, Salze, Acetylverb.
$C_{16}H_9O_3N_3S$	2-Oxynaphthsultam-3,4-phenazin, Zincke **412**, 85, 110, Diacetylverb. 111.
$C_{16}H_{10}O_2NCl$	Phenylchlormaleinsäurephenylimid, Almström **411**, 357, 377.
$C_{16}H_{10}O_2NBr$	Phenylmaleinsäure-p-bromphenylimid, Almström **411**, 356, 374, Aufspaltg. 375.
$C_{16}H_{10}O_3N_2S$	3-Anilido-4-naphthsultamchinon, Zincke **412**, 79, 91.
$C_{16}H_{11}ONBr_4$	? Bromierg.-Prod. aus 1-p-Bromphenyl-3-phenylpyrrolon-5, Almström **411**, 381.
$C_{16}H_{12}ONBr$	1-p-Bromphenyl-3-phenylpyrrolon-5, u. Oxyd., Almström **411**, 356, 374, Einw. v. Br 359, 379, 381.
$C_{16}H_{12}O_2N_2Cl_2$	(α- u. β-)4-Cyan-2-nitro-4′-methylstilbenchlorid, u. Umw. in Isatogen, Pfeiffer **411**, 142, 143.
$C_{16}H_{12}O_3N_2Cl_2$	4-Cyan-2-nitro-4′-methoxystilbenchlorid u. Umw. in Isatogen, Pfeiffer **411**, 144, 145.
$C_{16}H_{17}O_6NS$	ω-Propylsulfonsäure d. Salicylsäure-p-aminophenylesters, Na-Salz, Abelin-Perelstein **411**, 225.

16 V

$C_{16}H_7O_2N_3SCl_2$	2-Dichlordihydronaphthsultam-3,4-phenazin, Zincke **412**, 84, 107, Red. 108.
$C_{16}H_8O_2N_3SCl$	2-Chlornaphthsultam-3,4-phenazin, Zincke **412**, 84, 108, Oxyd. 109.
$C_{16}H_9O_2N_2SCl_3$	2-Chlor-3-anilido-4-dichlor-dihydronaphthsultam (Trichloranilido- —), Zincke **411**, 201, 214.
$C_{16}H_9O_3N_2SCl$	2-Chlor-3-anilidonaphthsultamchinon, Zincke **411**, 199, 215; Zincke **412**, 81, 96.

C_{17}-Gruppe.

$C_{17}H_{12}O_7$	Decarboxykermessäure, Konstit., Dimroth-Fick **411**, 319.
$C_{17}H_{14}O_7$	Oenidin, Konstit., Willstätter-Zollinger **412**, 203, Vork. in Weintrauben 199, 206, do. Vork. d.

Digitized by Google

Diglucosids 206 ff., Methoxylbest. 215, Eig. (Vergl. m. andern Wein-Anthocyanidinen) 216.

$C_{17}H_{15}N$ 1,3-Diphenyl-5-methylpyrrol, Almström **409**, 292, 293, 298, 2,4-Diacetylverb. 303.

$C_{17}H_{22}N_2$ Tetramethyldiaminodiphenylmethan, a. Benzoesäure u. Dimethylanilin, Neundlinger **409**, 187.

17 III

$C_{17}H_{15}ON$ 1-Phenyl-3-p-tolyl-pyrrolon-5, Almström **411**, 366.

C_{18}-Gruppe.

$C_{18}H_{12}O_9$ Kermessäure, Konstit., Dimroth-Fick **411**, 315, 319, Red. zu 1-Methyl-3,5,8-trioxyanthrachinon 320, 332.

$C_{18}H_{14}O_4$ α-Methylendioxystyrylbenzopyryliumbase (hypothet.); Chlorid (u. $FeCl_3$-Verb.), Borsche-Wunder **411**, 53.

$C_{18}H_{16}O_2$ p-Anisalbenzalaceton, $SnCl_4$-Verb., Pfeiffer **412**, 311, Perchlorat 319.

$C_{18}H_{16}O_4$ 2-o-Oxystyryl-4-methyl-9-oxybenzopyryliumbase (hypothet.); Chlorid, Borsche-Wunder **411**, 62.

$C_{18}H_{16}O_5$ 2-(2,4-Dioxystyryl)-4-methyl-9-oxybenzopyryliumbase (hypothet.); Chlorid, Borsche-Wunder **411**, 64.

$C_{18}H_{17}N$ 1-Phenyl-3-p-tolyl-5-methylpyrrol, Almström **409**, 293, 294, 299.

18 III

$C_{18}H_{14}O_2N_2$ Cyclosuccinyldiamidotolan, Konstit., Ruggli **412**, 1 ff.

$C_{18}H_{15}ON$ β-Naphthylphenacylamin, Darst., Almström **411**, 369, Kond. m. Acetessigester 370.

$C_{18}H_{15}O_2N$ 1,3-Diphenyl-4-acetyl-5-oxypyrrol, Almström **411**, 351, 361, Oxim, Na-Salz 362, Absp. v. Acetyl 372.

$C_{18}H_{16}ON_2$ Kond.-Prod. v. Cyclohexanon m. α-Pyridylaldehyd, Harries-Lénárt **410**, 114.

$C_{18}H_{18}O_2Cl_4$ Chinhydron aus Chloranil u. Hexamethylbenzol, Pfeiffer **412**, 293.

— aus Tetrachlor-o-chinon u. Hexamethylbenzol, Pfeiffer **412**, 296.

$C_{18}H_{18}O_2Br_4$ — aus Bromanil u. Hexamethylbenzol, Pfeiffer **412**, 293.

$C_{18}H_{20}O_2Cl_2$ — aus 2,5-Dichlor-p-chinon u. Hexamethylbenzol, Pfeiffer **412**, 293.

$C_{18}H_{20}O_3N_2$ Kond.-Prod. v. Cyclohexanon m. α-Pyridylaldehyd, Harries-Lénárt **410**, 115.

$C_{18}H_{21}O_2Cl$ Chinhydron aus Chlor-p-chinon u. Hexamethylbenzol, Pfeiffer **412**, 291.

$C_{18}H_{21}O_6N_3$ Verb. aus s-Trinitrobenzol u. Hexamethylbenzol, Pfeiffer **412**, 298.

Digitized by Google

C_{19}-Gruppe.

$C_{19}H_{14}O$ Fuchson, Perchlorat, Pfeiffer 412, 290, 328, Chlorostanneat 329, Bromostanneat 330.

$C_{19}H_{14}O_2$ Benzaurin, Perchlorat, Chloro- u. Bromostanneat, Pfeiffer 412, 290, 331, 332.

$C_{19}H_{14}O_3$ Aurin, Perchlorat, Chloro- u. Bromostanneat, Pfeiffer 412, 290, 333.

$C_{19}H_{14}O_5$ Dipiperonalaceton, $SnCl_4$-Verb., Pfeiffer 412, 315.

$C_{19}H_{16}O$ Benzalcinnamylidenaceton, $SnCl_4$-Verb., Pfeiffer 412, 315, Darst., Perchlorat 320.

$C_{19}H_{16}O_5$ 2 - Methylendioxystyryl - 4 - methyl - 9 - oxybenzopyryliumbase (hypothet.); Chlorid (u. $FeCl_3$-Verb.), Borsche-Wunder 411, 63.

$C_{19}H_{18}O_2$ Di-o-anisalaceton, $SnCl_4$-Verb., Pfeiffer 412, 312, Perchlorat 320.
Di-m- —, $SnCl_4$-Verb., Pfeiffer 412, 313.
Di-p- —, $SnCl_4$-Verb., Pfeiffer 412, 314, Perchlorat 319.

19 III

$C_{19}H_{17}ON$ 1,3-Diphenyl-4-acetyl-5-methylpyrrol, Almström 409, 293, 297, Kond. m. Benzaldehyd 298.

$C_{19}H_{17}O_2N$ 1-Phenyl-3-p-tolyl-4-acetyl-5-oxypyrrol, u. Oxim, Almström 411, 352, 364, Absp. v. Acetyl 366.

C_{20}-Gruppe.

$C_{20}H_{24}$ Hexamethylstilben, Verb. m. s-Trinitrobenzol, Pfeiffer 412, 299.

20 II

$C_{20}H_{16}O_3$ Methylendioxycinnamylidenbenzalaceton, Darst., u. Perchlorat, Pfeiffer 412, 325.

$C_{20}H_{18}O_2$ m-Methoxycinnamylidenbenzalaceton, Darst., Perchlorat, Pfeiffer 412, 323, 324.
p- —, Darst., Perchlorat, Pfeiffer 412, 321.
p-Methoxytriphenylcarbinol, Perchlorat, Pfeiffer 412, 334.

20 III

$C_{20}H_{15}ON$ 1-β-Naphthyl-3-phenylpyrrolon-5, Almström 411, 371.

$C_{20}H_{15}O_6N_3$ Verb. aus s-Trinitrobenzol u. Stilben, Pfeiffer 412, 298.

$C_{20}H_{16}O_6N_4$ Verb. aus 2,4,6-Trinitrostilben u. Anilin, Pfeiffer 412, 305.

$C_{20}H_{17}O_5N_3$ Verb. aus o,p-Dinitrodesoxybenzoin u. Anilin, Pfeiffer 412, 302.

Digitized by Google

$C_{20}H_{18}O_5N_2$ Ätherbernsteinsäure-o-amido-o'-nitrotolan, Ruggli **412**, 4, 11.

$C_{29}H_{19}ON$ 1-Phenyl-3-p-tolyl-4-acetyl-5-methylpyrrol, Almström **409**, 294, 299.

$C_{29}H_{19}O_4N$ Dihydroberberin, Darst., Freund-Fleischer **409**, 229, Einw. v. RJ: Jodalkylate u. JH-4-Alkyldihydroberberine 194, 230ff., Jodmethylat 230, Red. dess. 248.

$C_{20}H_{19}O_5N$ Berberin (Pseudobase = Berberinal), Unterss. über —, II., Freund-Fleischer **409**, 188ff.; Konstit. der Des-N-methyl-R-dihydroberberine 190ff., 227 (s. a. Dihydroberberin $C_{20}H_{19}O_4N$); Versuche m. Acetonberberin (s. d.) 200; Oxyd. v. (1-R-)4-Methyldihydroverbb. 202ff.; stereochem. Betrachtt. 209ff.: Add. v. CH_3J an Di- u. Tetrahydroberbb. 209, Raumformeln 213ff.; Nomenklatur d. — -Abkömml. 221; elektr. Red. v. — -sulfat 244; Unterss. über —, III., Freund-Fleischer **411**, 1ff. (Azoderivate der 1-R-Dihydroberberine, s. d.); Verh. v. — -Sulfat geg. Diazolösg. 5.

$C_{20}H_{21}O_4N$ Tetrahydroberberin, Darst., Freund-Fleischer **409**, 245, Jodmethylat u. Abbau 245, 248, Jodäthylat u. Des-Base 249.

$C_{20}H_{23}O_3N_2$ Benz-1-keto-2-phenyl-4-γ-pentyl-6(7)-oxy-7(6)-methoxy-2,3-diazin, Freund-Fleischer **409**, 272, 289.

20 IV

$C_{20}H_{17}O_6NS$ ω-Benzylsulfonsäure d. Salicylsäure-p-aminophenylesters, Na-Salz, Abelin **411**, 236.

C_{21}-Gruppe.

$C_{21}H_{18}O$ Dicinnamylidenaceton, Perchlorat, Pfeiffer **412**, 326.

$C_{21}H_{20}O_2$ 3-Methyl-4-benzal-1,2,3,4-tetrahydroxanthyliumbase (hypothet.); Chlorid ($FeCl_3$-Verb.), Borsche-Wunder **411**, 54.

$C_{21}H_{20}O_3$ p,p'-Dimethoxycinnamylidenbenzalaceton, Darst. u. Perchlorat, Pfeiffer **412**, 324.

3-Methyl-4-p-oxybenzal-1,2,3,4-tetrahydroxanthyliumbase (hypothet.); Chlorid (u. $FeCl_3$-Verb.), Borsche-Wunder **411**, 55.

$C_{21}H_{20}O_4$ 3-Methyl-4-o,p-dioxybenzal-1,2,3,4-tetrahydroxanthyliumbase (hypothet.); Chlorid, Borsche-Wunder **411**, 57.

10-Methyl-4-p-oxybenzal-12-oxy-1,2,3,4-tetrahydroxanthyliumbase (hypothet.); Chlorid, Borsche-Wunder **411**, 65.

$C_{21}H_{20}O_{10}$ Callistephin (Farbst. a. Sommeraster), Willstätter-Burdick **412**, 151, Vergl. m. Pelargonenin u. m. Asterin 152, Gewinng., Trenng. v. Asterin 153, 157, Chlorid 161, Hydrolyse 162.

Pelargonenin, Willstätter-Bolton **412**, 116, 133 (Chlorid).

Digitized by Google

$C_{21}H_{20}O_{11}$ Asterin (Farbst. a. Sommeraster), Willstätter-Burdick **412**, 150, Vergl. m. Chrysanthemin 151, m. Callistephin 151, Gewinng., Trenng. v. Callistephin 153, 157, Chlorid 159, Hydrolyse 160.
Chrysanthemin (Farbst. v. Chrysanthemum), Willstätter-Bolton **412**, 136ff., Gewinng. 141, Chlorid 145, Pikrat 147, Spaltg. 148; — a. Mekocyanin 233, 248.

21 III

$C_{21}H_{18}O_3Cl_2$ 3-Methyl-4-(5-chlorsalicylal)-13-chlor-1,2,3,4-tetrahydroxanthyliumbase (hypothet.); Chlorid, Borsche-Wunder **411**, 61.

$C_{21}H_{18}O_6N_4$ Verb. aus 2,4,6-Trinitrostilben u. o-Toluidin, Pfeiffer **412**, 306.

$C_{21}H_{19}ON$ 1,5-Dimethyl-3-phenyl-4-cinnamoylpyrrol, Almström **409**, 301.

$C_{21}H_{19}O_2N$ 1,3-Diphenyl-2,4-diacetyl-5-methylpyrrol, Almström **409**, 303, Kond. m. Benzaldehyd 304.

$C_{21}H_{19}O_2Cl$ 3-Methyl-4-benzal-13-chlor-1,2,3,4-tetrahydroxanthyliumbase (hypothet.); Chlorid ($FeCl_3$-Verb.), Borsche-Wunder **411**, 60.

$C_{21}H_{19}O_4N$ 3-Methyl-4-p-nitrobenzal-1,2,3,4-tetrahydroxanthyliumbase (hypothet.); Chlorid ($FeCl_3$-Verb.), Borsche-Wunder **411**, 58.

$C_{21}H_{19}O_5N_3$ Verb. aus o,p-Dinitro-p'-methyldesoxybenzoin u. Anilin, Pfeiffer **412**, 304.

$C_{21}H_{19}O_6N_3$ Verb. aus o,p-Dinitro-p'-methoxydesoxybenzoin u. Anilin, Pfeiffer **412**, 305.

$C_{21}H_{21}O_4N$ 4-Methyldihydroberberin, u. Jodhydrat, Freund-Fleischer **409**, 194, 231, Jodmethylat u. Aufspaltg. 199, 232, Red. 196, 234, Oxyd. 195, 202, 239, 240.

$C_{21}H_{21}O_5N$ 4-Methylberberin (-Pseudobase = 4-Methylberberinal) Einw. v. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot MgJ$ a. d. Jodid, Freund-Fleischer **409**, 195, 227, Bldg. a. Dihydro- — 239, 240 (Chlorhydr.), 242, Cyanid 243, Red. 202, 243.

$C_{21}H_{23}O_4N$ A- u. B-Des-N-methyltetrahydroberberin, Freund-Fleischer **409**, 245, Red. 197, 246, B-Jodmethylat u. Abbau 247.
4-Methyltetrahydroberberin (u. Pseudo- —), Freund-Fleischer **409**, 196, 235, 236, 243, 244, Einw. v. Br 236, Jodmethylate u. Abbau 198, 237, 238; stereochem. Betrachtt. ü. — u. l-R- — 209ff.

$C_{21}H_{25}O_4N$ Hydro-A- u. -B-des-N-methyltetrahydroberberin, Freund-Fleischer **409**, 197, 246.

21 IV

$C_{21}H_{11}O_2NS$ 1-Cyan-2-anthrachinonyl-phenyl-thioäther, Schaarschmidt **409**, 75.

Digitized by Google

C_{22}-Gruppe.

$C_{22}H_{20}O_4$ 3-Methyl-4-piperonyliden-1,2,3,4-tetrahydroxanthyliumbase (hypothet.); Chlorid ($FeCl_3$-Verb.), Borsche-Wunder **411**, 57.

$C_{22}H_{22}O_3$ 3,13-Dimethyl-4-p-oxybenzal-1,2,3,4-tetrahydroxanthyliumbase (hypothet.); Chlorid, Borsche-Wunder **411**, 59.

3-Methyl-4-p-methoxybenzal-1,2,3,4-tetrahydroxanthyliumbase (hypothet.); Chlorid ($FeCl_3$-Verb.), Borsche-Wunder **411**, 56.

$C_{22}H_{22}O_4$ 3,10-Dimethyl-4-salicylal-12-oxy-1,2,3,4-tetrahydroxanthyliumbase (hypothet.); Chlorid, Borsche-Wunder **411**, 65.

$C_{22}H_{22}O_5$ 3,10-Dimethyl-4-(2,4-dioxybenzal)-12-oxy-1,2,3,4-tetrahydroxanthyliumbase (hypothet.); Chlorid, Borsche-Wunder **411**, 66.

$C_{22}H_{22}O_{12}$ Ampelopsin (Farbst. a. Ampelopsis quinquefolia), Willstätter-Zollinger **412**, 201, „Verteil.-Zahl" 210, Gewinng. 213, Chlorid, Hydrolyse 214, Methoxylbest., Eig. 215.

Myrtillin, Konstit., Willstätter-Zollinger **412**, 196, Gewinng. 204, Chlorid, Hydrolyse (Vork. v. Galaktose) 205, „Verteil.-Zahl" 210, Einfl. v. Gerbsäure a. d. Farbreaktt. 212.

$C_{22}H_{25}N_3$ p,p-Tetramethyldiaminodiphenyl-α-pyridylmethan, Harries-Lénárt **410**, 111, Oxyd. 112.

22 III

$C_{22}H_{12}O_3S$ Thioxanthon aus 1-Cyan-2-anthrachinonyl-p-tolylthioäther, Schaarschmidt **409**, 76.

$C_{22}H_{17}O_2N$ 1-β-Naphthyl-3-phenyl-4-acetyl-5-oxypyrrol, u. Oxim, Almström **411**, 370, Absp. v. Acetyl 371.

$C_{22}H_{19}O_2N$ Diphenacylphenylamin, Almström **411**, 371.

$C_{22}H_{19}O_4Cl$ 3-Methyl-4-piperonyliden-13-chlor-1,2,3,4-tetrahydroxanthyliumbase (hypothet.); Chlorid ($FeCl_3$-Verb.), Borsche-Wunder **411**, 62.

$C_{22}H_{19}O_8N_3$ Verb. aus s-Trinitrobenzol u. p,p'-Dimethoxystilben, Pfeiffer **412**, 299.

$C_{22}H_{20}O_6N_4$ Verb. aus 2,4,6-Trinitrostilben u. Dimethylanilin, Pfeiffer **412**, 306.

$C_{22}H_{23}O_4N$ 1-Äthyldihydroberberin, Umwandlungen, Freund-Fleischer **409**, 250ff., Oxyd. mit O_2 250; Einw. v. Benzoldiazoniumlösung, Freund-Fleischer **411**, 3, 9.

4-—, Freund-Fleischer **409**, 232.

Des-N-methyl-4-methyldihydroberberin, Jodhydrat u. Jodmethylat, Freund-Fleischer **409**, 199, 233, Red. 234.

1,4-Dimethyldihydroberberin, Freund-Fleischer **409**, 222.

$C_{22}H_{23}O_5N$ 1-Äthylberberinal, Freund-Fleischer **409**, 206, 244.

Digitized by Google

1 - Äthyl - 4 - oxydihydroberberin, und Chlorhydrat, Freund-Fleischer **409**, 250, Jodmethylat 253.

$C_{22}H_{25}ON_3$ p,p-Tetramethyldiaminodiphenyl-*a*-pyridylcarbinol, Farbsalz, Harries-Lénárt **410**, 112.

$C_{22}H_{25}O_4N$ Des-N-äthyltetrahydroberberin, Red., Freund-Fleischer **409**, 249.

B - Des - N - dimethyltetrahydroberberin, Freund-Fleischer **409**, 198, 247.

Des - N - methyl - 4 - methyltetrahydroberberin, u. Pseudo- —, Freund-Fleischer **409**, 198, 237, 238, Jodmethylat 238.

1,4 - Dimethyltetrahydroberberin (und Pseudo-), Freund-Fleischer **409**, 222.

$C_{22}H_{27}O_4N$ Hydro - des - N - äthyltetrahydroberberin, Freund-Fleischer **409**, 249.

Tetrahydro - des - N - methyl - 4 - methyldihydroberberin, Chlorhydrat, Freund-Fleischer **409**, 199, 234.

22 IV

$C_{22}H_{13}O_2NS$ 1-Cyan-2-anthrachinonyl-p-tolylthioäther, Schaarschmidt **409**, 72, Bldg. des Thioxanthons 76.

22 V

$C_{22}H_{14}O_2N_3SCl$ 2 - Chlor - 3 - anilidonaphthsultamchinonanil, Zincke **411**, 199, 201, 213, Spaltg. z. Chinon 215.

C_{23}-Gruppe.

$C_{23}H_{22}O_2$ 3-Methyl - 4 - cinnamal - 1,2,3,4 - tetrahydroxanthyliumbase (hypothet.); Chlorid ($FeCl_3$-Verb.), Borsche-Wunder **411**, 55.

$C_{23}H_{22}O_3$ p,p-Dimethoxydicinnamylidenaceton, Darst. u. Perchlorat, Pfeiffer **412**, 327, 328.

$C_{23}H_{22}O_4$ 3,13 - Dimethyl - 4 - piperonyliden - 1,2,3,4 - tetrahydroxanthyliumbase (hypothet.); Chlorid ($FeCl_3$-Verb.), Borsche-Wunder **411**, 60.

$C_{23}H_{24}O_3$ 3,13 - Dimethyl - 4 - (5 - methyl - 2 - oxybenzal) - 1,2,3,4 - tetrahydroxanthyliumbase (hypothet.); Chlorid (u. $FeCl_3$-Verb.), Borsche-Wunder **411**, 59.

$C_{23}H_{24}O_{12}$ Oenin (Farbst. d. Weintraube), Vergl. mit Farbst. v. Vitis riparia u. v. Ampelopsis quinquefolia, Willstätter-Zollinger **412**, 201, 202, 214, Isolierg., „Verteil.-Zahl" 210, Einfl. v. Gerbsäure a. d. Farbreaktt. 212, Methoxylbest. 214.

23 III

$C_{23}H_{17}O_2N$ 1,3-Diphenyl-4-benzoyl-5-oxypyrrol, Almström **411**, 352, 363, Oxim 364, Absp. v. Acetyl 372.

$C_{23}H_{23}O_4N$ 1-Äthyliden-4-methyldihydroberberin, Freund-Fleischer **409**, 205, 258, Chlor- u. Jodhydrat 259, Red., Jodmethylat 260.

Digitized by Google

$C_{23}H_{23}O_5N$ Acetonberberin, Konstit., Freund-Fleischer **409**, 200, Einw. v. CH_3J 200, 266.

$C_{23}H_{25}O_4N$ 1-Äthyl-4-methyldihydroberberin, früher „Des-N-methyläthyldihydroberb.", Konstit., Freund-Fleischer **409**, 203, 222, Oxyd. 203, 254.

$C_{23}H_{27}O_4N$ 1-Äthyl-4-methyltetrahydroberberin (und Pseudo-), Freund-Fleischer **409**, 222.

$C_{23}H_{27}O_6N$ 1-Äthyl-4-methylberberinalhydrat, früher „Oxy-des-N-methyläthyldihydroberberinhydrat", Konstit., Verh., Freund-Fleischer **409**, 203, 204, Darst., Chlorhydr. 254, Jodhydrat, Cyanid 256, Methylalkoholat, Red. 257, H_2O-Absp. 205, 258, Einw. v. CH_3J 259.

C_{24}-Gruppe.

$C_{24}H_{22}O_3$ o-Methoxybenzaldiacetophenon, Pfeiffer **412**, 308.

24III

$C_{24}H_8O_{13}N_6$ Dimolek. Paramidsäure, Mumm **411**, 260.

$C_{24}H_9O_{15}N_5$ Euchronsäure b, Darst., Konstit., Mumm **411**, 263, 266, 271.

$C_{24}H_{18}O_2Cl_4$ Chinhydron aus Tetrachlor-o-chinon u. Benzol, Pfeiffer **412**, 294.

$C_{24}H_{19}ON$ 1,3-Diphenyl-4-benzoyl-5-methylpyrrol, Synth., Konstit., Almström **409**, 292, 296, 2-Acetylverb. 302.

$C_{24}H_{19}O_2N$ 1-Phenyl-3-p-tolyl-4-benzoyl-5-oxypyrrol, Almström **411**, 352, 365, Oxim, Absp. v. Acetyl **366**.

$C_{24}H_{25}O_5N$ 1-Aceton-4-methyldihydroberberin, Jodhydrat, und Red., Freund-Fleischer **409**, 201, **266**.

$C_{24}H_{27}O_4N$ Des-N-methyl-1-äthyl-4-methyldihydroberberin, Freund-Fleischer **409**, 222.
1-Isopropyl-4-methyldihydroberberin, Freund-Fleischer **409**, 222.
1-n-Propyl-4-methyldihydroberberin, u. Jodhydrat, Freund-Fleischer **409**, 207, 262, Oxyd. 263.

$C_{24}H_{27}O_5N$ N-Methyl-1-äthyl-4-methylberberinal, Freund-Fleischer **409**, 207, 261.
1-n-Propyl-4-methylberberinal, Freund-Fleischer **409**, 208, 265, Jodhydrat, Sulfat **266**.

$C_{24}H_{29}O_4N$ a-Des-N-methyl-1-isopropyltetrahydroberberin, Jodmethylat, Freund-Fleischer **409**, 220.
1-Isopropyl-4-methyltetrahydroberberin (u. Pseudo-), Freund-Fleischer **409**, 222, 223.
Pseudo-des-N-methyl-1-äthyl-4-methyltetrahydroberberin, Freund-Fleischer **409**, 222.

$C_{24}H_{29}O_6N$ 1-Äthyl-1-methoxy-4-methyl-4-oxytetrahydroberberin, Freund-Fleischer **409**, 205, 257.
1-n-Propyl-4-methylberberinalhydrat, Freund-Fleischer **409**, 207, 264, Pseudocyanid 263, Jodhydrat, Nitrat, H_2O-Absp. 265.

Digitized by Google

1-Isopropyl-4- —, früher „Oxy-des-N-methylisopropyldihydroberberinhydrat", Freund-Fleischer **409**, 208.

C_{25}-Gruppe.

$C_{25}H_{21}ON$ 1-Phenyl-3-p-tolyl-4-benzoyl-5-methylpyrrol, Almström **409**, 293, 297.

$C_{25}H_{28}O_5N_2$ 1-n-Propyl-4-methylberberin-pseudocyanid, Freund-Fleischer **409**, 208, 263.

$C_{25}H_{29}O_4N$ 1-Isobutyl-4-methyldihydroberberin, Freund-Fleischer **409**, 223.

$C_{25}H_{31}O_4N$ 1-Isobutyl-4-methyltetrahydroberberin (u. Pseudo-), Freund-Fleischer **409**, 223.

C_{26}-Gruppe.

$C_{26}H_{26}O_2$ Chinhydron aus Phenanthrenchinon u. Hexamethylbenzol, Pfeiffer **412**, 296.

26 III

$C_{26}H_{21}ON$ 1,3-Diphenyl-4-cinnamoyl-5-methylpyrrol, Almström **409**, 298.

$C_{26}H_{21}O_2N$ 1,3-Diphenyl-2-acetyl-4-benzoyl-5-methylpyrrol, Almström **409**, 302, Kond. m. Benzaldehyd 303.

$C_{26}H_{27}O_6N_3$ Verb. aus s-Trinitrobenzol u. Hexamethylstilben, Pfeiffer **412**, 299.

$C_{26}H_{30}O_2Cl_2$ Chinhydron aus Dichlor-p-chinon u. Durol, Pfeiffer **412**, 292.

$C_{26}H_{31}O_4N$ Des-N-methyl-1-isobutyl-4-methyldihydroberberin, Freund-Fleischer **409**, 223.
1-Isoamyl-4-methyldihydroberberin, Freund-Fleischer **409**, 223.

$C_{26}H_{33}O_4N$ 1-Isoamyl-4-methyl-tetrahydroberberin (u. Pseudo-), Freund-Fleischer **409**, 223.
Pseudo-des-N-methyl-1-isobutyl-4-methyltetrahydroberberin, Freund-Fleischer **409**, 223.

C_{27}-Gruppe.

$C_{27}H_{26}O_{13}$ (?) Salvin, Willstätter-Bolton **412**, 116, Chlorid 124, Spaltg. 126.

$C_{27}H_{30}O_{15}$ Keracyanin (Farbst. d. Kirsche), Willstätter-Zollinger **412**, 164ff., Konstit., Vergl. m. Cyanin 166, Gewinng. 168, Chlorid 170, Hydrolyse 173, „Verteil.-Zahl" 210.
Pelargonin, Spaltg. z. Pelargonenin, Willstätter-Bolton **412**, 116.
Salvinin (a. Salvia-Farbstoff), Willstätter-Bolton **412**, 115, Chlorid 127, Spaltg. 131.

$C_{27}H_{30}O_{16}$ Mekocyanin (Farbst. d. Klatschrose), Willstätter-Weil **412**, 232ff., Konstit. 233, Gewinng. 237,

Digitized by Google

Chlorid 241, Ferrocyanat 244, Spaltg. 245, Bldg. v. Chrysanthemin 233, 248.
Rutin (Violaquercitrin), Rhamnosegehalt, Willstätter-Zollinger **412**, 166 Fußn.

27 III

$C_{27}H_{25}O_4N$ 1-Benzyldihydroberberin; Konstit. der „Des-N-methylbenzyldihydroberberine, Freund-Fleischer **409**, 190ff.; Einw. v. Diazoniumsalzen, Freund-Fleischer **411**, 2ff., Kuppl. m. diazot. Anilin 6, desgl. Sulfanilsäure 9, desgl. α- u. β-Naphthylamin 10, 11, desgl. Benzidin u. Arsanilsäure 12; Kond. m. Michlers Keton 13.
1-Phenyl-4-methyldihydroberberin, Freund-Fleischer **409**, 223.

$C_{27}H_{27}O_4N$ (Pseudo-)1-Benzyltetrahydroberberin, Freund-Fleischer **411**, 8.
1-Phenyl-4-methyl-tetrahydroberberin (u. Pseudo-), Freund-Fleischer **409**, 223.

C_{28}-Gruppe.

$C_{28}H_{32}O_{17}$ Petunin (Farbst. d. Petunie), Willstätter-Burdick **412**, 217ff., Gewinng. 218, Chlorid 220, Spaltg. 223.

28 III

$C_{28}H_{25}O_4N$ Dehydro-1-benzyl-4-methyldihydroberberin, früher „Dehydro-des-N-methylbenzyldihydroberberin", Freund-Fleischer **409**, 208.

$C_{28}H_{27}O_4N$ 1-Benzyl-4-methyldihydroberberin, früher „Des-N-methylbenzyldihydroberberin", Freund-Fleischer **409**, 195, 227.

$C_{28}H_{27}O_4N_3$ Benzolazo-4-[1-äthyldihydroberberin], Freund-Fleischer **411**, 3, 9.

$C_{28}H_{29}O_4N$ Allo-des-N-methyl-1-benzyltetrahydroberberin, Freund-Fleischer **409**, 217, Konstit., Red. 218, Jodmethylat 219.
1-Benzyl-4-methyltetrahydroberberin u. Pseudo- —, früher „α- u. β-Hydro-des-N-methylbenzyldihydroberb.", Konstit., Freund-Fleischer **409**, 192, Jodmethylat (Pseudo), Aufspaltg. u. Oxyd. 192, 224.

$C_{28}H_{31}O_4N$ Allo-hydro-des-N-methyl-1-benzyltetrahydroberberin, Freund-Fleischer **409**, 218.
Isohydro-des-N-methyl-1-benzyltetrahydroberberin, Konstit., Freund-Fleischer **409**, 221.

C_{29}-Gruppe.

$C_{29}H_{12}O_5S$ Thioxanthon aus 1-Cyan-2,1′-dianthrachinonylthioäther, Schaarschmidt **409**, 76.
— aus 1- — -2,2′- —, Schaarschmidt **409**, 77.

$C_{29}H_{31}O_4N$ Des-N-methyl-1-benzyl-4-methyltetrahydroberberin, früher „β-Hydro-des-N-dimethylbenzyldi-

Digitized by Google

hydroberberin", Konstit., Freund-Fleischer **409**, 193, Oxyd. 224, Jodmethylat u. Abbau 193, 226.

29 IV

$C_{29}H_{13}O_4NS$ 1-Cyan-2,1′-dianthrachinonylthioäther, Schaarschmidt **409**, 73, 75, Bldg. des Thioxanthons 76.
1- — -2,2′- —, Schaarschmidt **409**, 74, Thioxanthon 77.

C_{30}-Gruppe.

$C_{30}H_{34}O_{13}$ Pikrotoxin, Zur Kenntnis des —s, Horrmann **411**, 273ff. (s. Pikrotin u. Pikrotoxinin), Umwandl.-Schema 313.

C_{32}-Gruppe.

$C_{32}H_{22}O_6N_4$ Succinyl-bis-o-amido-o′-nitrotolan, Ruggli **412**, 3, 10.

C_{33}-Gruppe.

$C_{33}H_{25}O_2N$ 1,3-Diphenyl-2-cinnamoyl-4-benzoyl-5-methylpyrrol, Almström **409**, 303.

$C_{33}H_{29}O_4N_3$ Benzolazo-4-[1-benzyldihydroberberin], Freund-Fleischer **411**, 2, 6, Salze, Jodmethylat 7, Red. 3,7.

33 IV

$C_{33}H_{29}O_7N_3S$ p-Benzolsulfosäure-azo-4-[1-benzyldihydroberberin], Freund-Fleischer **411**, 10.

$C_{33}H_{30}O_7N_3As$ p-Benzolarsinsäure-azo-4-[1-benzyldihydroberberin], Freund-Fleischer **411**, 5.

C_{35}-Gruppe.

$C_{35}H_{27}O_2N$ 1,3-Diphenyl-2,4-dicinnamoyl-5-methylpyrrol, Almström **409**, 304.

C_{37}-Gruppe.

$C_{37}H_{31}O_4N_3$ (α- u. β-)Naphthalin-azo-4-[1-benzyldihydroberberin], u. β-Sulfat, Freund-Fleischer **411**, 10.

C_{44}-Gruppe.

$C_{44}H_{16}O_8S_2$ Thioxanthon aus Di-(1-cyan-2-anthrachinonyl)-1′,5′-anthrachinondithioäther, Schaarschmidt **409**, 78.

44 IV

$C_{44}H_{18}O_6N_2S_2$ Di-(1-cyan-2-anthrachinonyl)-1′,5′-anthrachinondithioäther, Schaarschmidt **409**, 74, Bldg. des Thioxanthons 78.

Digitized by Google

C_{48}-Gruppe.

$C_{48}H_{17}O_{21}N_9$ Euchronsäure c, Darst., Konstit., Mumm **411**, 263, 272, Umw. in — a 268.

C_{66}-Gruppe.

$C_{66}H_{56}O_8N_6$ Biphenyl - p,p′ - di - [azo - 4 - (1 - benzyldihydroberberin)], Freund-Fleischer **411**, 12.

Autorenregister.

A.

Abelin (J.), Über ω-Sulfonsäuren des Salicylsäure-p-aminophenylesters u. ihre Derivate. (II. Mitteilung.) **411**, 229.

— u. Perelstein (M.), Über ω-Sulfonsäuren des Salicylsäure-p-aminophenylesters u. ihre Derivate. (I. Mitteilung.) **411**, 216.

Almström (G. Karl), Über einige Pyrrolabkömmlinge. (Zweite Mitteilung.) **409**, 291.

—, Über einige Pyrrolabkömmlinge. (Dritte Abhandlung.) **411**, 350.

Aschan (Ossian), Konstitutionsbestimmungen in der Camphengruppe. [Sechste Abhandlung.] **410**, 222.

—, Konstitutionsbestimmungen in der Camphengruppe. [Siebente Abhandlung.] **410**, 240.

Auwers (K. v.), Über Beziehungen zwischen Konstitution u. physikalischen Eigenschaften isomerer u. homologer hydroaromatischer Verbindungen **410**, 287.

—, Hinterseber (R.) u. Treppmann (W.), Über einfache hydroaromatische Kohlenwasserstoffe, Alkohole und Ketone **410**, 257.

Auwers (K. v.), u. Lange (E.), Über hydroaromatische Verbindungen mit *gem.*-Dialkylgruppen **409**, 149.

B.

Behrend (Robert) u. Zieger (Rudolf), Über die Oxydation der Harnsäure in alkalischer Lösung, III., **410**, 337.

Bolton (E. K.) u. Willstätter, vgl. b. Willstätter u. Bolton.

Borsche (W.), Über Oxoniumverbindungen. (Zweite Abhandlung.) Borsche (W.) u. Wunder (K.), Über Oxoniumverbindungen mit reaktivem Methylen **411**, 38.

Burdick (Ch. L.) u. Willstätter, vgl. b. Willstätter u. Burdick.

C.

Comberg (Friedrich) u. Harries, vgl. b. Harries u. Comberg.

D.

Dimroth (Otto) u. Fick (Reinhold), Über den Farbstoff des Kermes. (Dritte Abhandlung.) **411**, 315.

Digitized by Google

Dimroth (Otto) u. Schultze (Ernst), Abbau von Oxyanthrachinonen zu Derivaten des Naphthochinons **411**, 339.
— u. —, Über Anthradichinone **411**, 345.
Düvel (Friedrich) u. Harries, vgl. b. Harries u. Düvel

F.

Fick (Reinhold) u. Dimroth, vgl. b. Dimroth u. Fick.
Fleischer (Karl) u. Freund, vgl. b. Freund u. Fleischer.
Franzen (Hartwig) u. Fürst (Berthold v.), Über Aminohydrazine. Dritte Mitteilung: Über das o-Amino-β-benzylphenylhydrazin **412**, 14.
Vierte Mitteilung: Über das p-Acetylaminophenylhydrazin u. das Benzyliden-m-aminophenylhydrazin **412**, 35.
Freund (Martin) u. Fleischer (Karl), Untersuchungen über das Berberin. (Zweite Abhandlung) **409**, 188.
I. — u. —, Versuche mit Benzyldihydroberberin **409**, 224.
II. — u. —, Über Abkömmlinge des Dihydro- u. Tetrahydroberberins **409**, 229.
III. — u. Herminghaus (Heinrich), Beitrag zur Kenntnis des 1-Äthyldihydroberberins **409**, 250.
IV. — u. Walbaum (Paul), Beitrag zur Kenntnis des 1-n-Propyldihydroberberins u. des Acetonberberins **409**, 262.
— u. Fleischer (Karl), Synthese von Indandionen. (Vierte Abhandlung) **409**, 268.
— u. —, Untersuchungen über das Berberin. (Dritte Abhandlung.) **411**, 1.
— u. —, Synthese von Indandionen. (Fünfte Abhandlung.) **411**, 14.
Fürst (Berthold v.) u. Franzen, vgl. b. Franzen u. v. Fürst.

G.

Gabriel (S.), Zur Kenntnis der Pentoxazole (Metoxazine) **409**, 305.

H.

Harries (C.), Über die Einwirkung des Ozons auf organische Verbindungen. (Vierte zusammenfassende Abhandl.) **410**, 1.
— u. Seitz (Richard), Zur Kenntnis der Ozonide des Pinens und Cyclohexens **410**, 21.
— u. Wagner (Hans), Zur Kenntnis der Ozonide des Cyclopentens **410**, 29.
— u. Comberg (Friedrich), Zur Kenntnis der Konstitution des Citronellals **410**, 40.
— u. Düvel (Friedrich), Zur Kenntnis der Konstitution des Dimethylpiperidins und des Piperylens **410**, 54.
— u. Morrell (George Francis) Über Dihydrocarvylamin, Dihydroterpenylamin u. Carvylamin **410**, 70.
— u. Smith (Sydney), Über 1-Methyl-2-amino-4-äthanoylcyclohexan **410**, 82.
— u. Lénárt (Georg H.), Über Aldehyde der Pyridin- und Piperidinreihe **410**, 95.
—, Nachtrag zur IV. Abhandlung: Über die Einwirkung von Ozon auf organische Verbindungen **411**, 158.
Herminghaus (Heinrich) und Freund, vgl. b. Freund u. Herminghaus.
Hinterseber (R.), v Auwers u. Treppmann, vgl. b. v. Auwers, Hinterseber u. Treppmann.
Horrmann (Paul), Beiträge zur Kenntnis des Pikrotoxins **411**, 273.

J.

Jülicher (C.) u. Zincke, vgl. b. Zincke u. Jülicher.

Digitized by Google

K.

Klausing (Friedrich), Schaum u. Schaeling, vgl. b. Schaum, Schaeling u. Klausing.

L.

Lange (E.) u. v. Auwers, vgl. b. v. Auwers u. Lange.

Lénárt (Georg H.) u. Harries, vgl. b. Harries u. Lénárt.

Lipp (A.) u. Widnmann (E.), Zur Kenntnis einiger Tetrahydropyridine und ihres Verhaltens zu Aldehyden **409**, 79.

M.

Mohrmann (Gerhard), Über die Sulfonierung des Benzols, II., **410**, 373.

Morrell (George Francis) u. Harries, vgl. b. Harries u. Morrell.

Mumm (Otto), Über die Mellitsäure und ihre stickstoffhaltigen Derivate **411**, 244.

N.

Neundlinger (Karl), Über die Einwirkung von Benzoesäure auf Dimethylanilin **409**, 182.

Nottbohm (Otto), Über die Darstellung von Carbondisulfonsäuren aus den Bisulfitverbindungen ungesättigter Aldehyde und Malonsäure **412**, 49.

P.

Perelstein (M.) u. Abelin, vgl. b. Abelin u. Perelstein.

Pfeiffer (Paul), Lichtchemische Synthese von Indolderivaten **411**, 72.

—, Farbige organische Molekülverbindungen **412**, 253.

Prigge (L.) u. Stoermer, vgl. b. Stoermer u. Prigge.

R.

Ruggli (Paul), Über Ringe mit dreifacher Bindung. Dritte Abhandlung: Zur Konstitution des Cyclosuccinyldiamidotolans **412**, 1.

Rupe (H.), Untersuchungen über den Einfluß der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch-aktiver Substanzen. (Achte Abhandlung) **409**, 327.

S.

Schaarschmidt (Alfred), Über eine neue Methode zur Darstellung cyclischer Ketone, II. Über die Darstellung von Thioäthern und Thioxanthonen der Anthrachinonreihe **409**, 59.

Schaeling (Karl), Schaum u. Klausing, vgl. b. Schaum, Schaeling u. Klausing.

Schaum (Karl), Schaeling (Karl) u. Klausing (Friedrich), Über liylotrop-isomere Körperformen. (Dritte Abhandlung.) **411**, 161.

Schultze (Ernst) u. Dimroth, vgl. b. Dimroth u. Schultze.

Schürmann (Grete) u. Zincke, vgl. b. Zincke u. Schürmann.

Seitz (Richard) u. Harries, vgl. b. Harries u. Seitz.

Smith (Sidney) u. Harries, vgl. b. Harries u. Smith.

Stobbe (Hans), Polymerisation des Styrols. (Zweite Abhandlung.) **409**, 1.

Stoermer (R.), Die Bestimmung der Konfiguration der stereoisomeren Stilbene und ihrer Carbonsäuren **409**, 13.

— u. Prigge (L.), Über die stereoisomeren α-Phenyl-o-nitro-zimtsäuren und andere Stilbenderivate **409**, 20.

— u. Voht (G.), Über stereoisomere α-substituierte Zimtsäuren **409**, 36 u. 358.

T.

Treppmann (W.), v. Auwers u. Hinterseber, vgl. b. v. Auwers, Hinterseber u. Treppmann.

Digitized by Google

V.

Voht (G.) u. Stoermer, vgl. b. Stoermer u. Voht.

W.

Wagner (Hans) u. Harries, vgl. b. Harries u. Wagner.

Walbaum (Paul) u. Freund, vgl. b. Freund u. Walbaum.

Weil (Friedrich) u. Willstätter, vgl. b. Willstätter u. Weil (Fr.).

Weil (Friedrich Josef) u. Willstätter, vgl. b. Willstätter u. Weil (Fr. J.).

Weitz (Ernst), Über die Stickstoffverbindungen des Goldes **410**, 117.

Widnmann (E.) u. Lipp, vgl. b. Lipp u. Widnmann.

Willstätter (Richard), Untersuchungen über die Anthocyane.
XI. — u. Bolton (E. K.), Über ein Anthocyan der rotblühenden Salviaarten **412**, 113.
XII. — u. —, Über ein Anthocyan der Winteraster (Chrysanthemum) **412**, 136.
XIII. — u. Burdick (Ch. L.), Über zwei Anthocyane der Sommeraster **412**, 149.
XIV. — u. Zollinger (Ernst H.), Über die Farbstoffe der Kirsche und der Schlehe **412**, 164.
XV. — u. Weil (Friedrich Josef), Über das Anthocyan des violetten Stiefmütterchens **412**, 178.
XVI. — u. Zollinger (Ernst H.), Über die Farbstoffe der Weintraube und der Heidelbeere, II., **412**, 195.
XVII. — u. Burdick (Ch. L.), Über den Farbstoff der Petunie **412**, 217.
XVIII. — u. Weil (Friedrich), Über die Mohnfarbstoffe, I., **412**, 231.

Wunder (K.) u. Borsche, vgl. b. Borsche u. Wunder.

Z.

Zieger (Rudolf) u. Behrend, vgl. b. Behrend u. Zieger.

Zincke (Th.), Untersuchungen über Naphthsultam. Erste Mitteilung: Zincke (Th.) u. Jülicher (C.), Über Isonaphthsultam und über Chlorderivate des Naphthsultams, des Dihydro- und des Tetrahydronaphthsultams **411**, 195.

—, Untersuchungen über Naphthsultam. Zweite Mitteilung: Zincke (Th.) u. Schürmann (Grete), Über Naphthsultamchinon und Derivate und über Ketochloride des Tetrahydronaphthsultams **412**, 78.

Zollinger (Ernst H.) u. Willstätter, vgl. b. Willstätter u. Zollinger.

Berichtigung.

Bd. **411**, S. 10, Z. 5 v. o. lies: Benzolsulfosäure-azobenzyldihydroberberin statt Benzolsulfosäurebenzyldihydroberberin.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google